I.

Über Isatogene aus Dinitroxylol

II.

Über Derivate des Perinaphtylendiamins

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde, vorgelegt der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

René Thouvay

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1934

I.

Über Isatogene aus Dinitroxylol

II.

Über Derivate des Perinaphtylendiamins

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde, vorgelegt der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

René Thouvay

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1934

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *P. Ruggli* und *H. Rupe*.

Basel, den 1. März 1932.

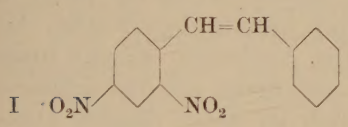
Prof. Dr. *A. Buxtorf*.
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

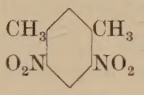
MEINEN ELTERN UND DEM ANDENKEN
AN FRED BAILLY-HÜBSCHER
GEWIDMET

I. Über Isatogene aus Dinitro-xylol.

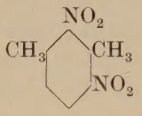
Das o,p-Dinitro-toluol vermag bekanntlich[1]) mit Aldehyden Kondensationsprodukte zu bilden, welche in die Klasse der nitrierten Stilbene gehören; mit Benzaldehyd wird z. B. das 2,4-Dinitro-stilben (I) erhalten. Wir haben einige analoge Kondensationen mit 4,6-Dinitro-1,3-xylol ausgeführt, da die hierbei entstehenden „Doppel-stilbene“ [2]) mit Rücksicht auf die hiermit möglichen Ringschlussreaktionen wie auch in anderer Hinsicht Interesse verdienen.



I



II



III

Die Nitrierung des m-Xylols ist von *R. Fittig* und *J. Velguth* [3]) und später von *G. Errera* und *R. Maltese* [4]) beschrieben worden. Es entsteht ein Gemisch von 4,6-Dinitro-1,3-xylol (II) und 2,4-Dinitro-1,3-xylol (III). Wir können die Angabe der letztgenannten Autoren bestätigen, dass sich aus diesem Gemisch durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol etwa ein Drittel der Gesamtausbeute leicht als reines 4,6-Dinitro-1,3-xylol (II) gewinnen lässt, worüber im experimentellen Teil genauere Angaben gemacht werden. Die übrigen zwei Drittel bleiben ein Gemisch, das mit einfachen Mitteln nicht zu trennen ist. Auch das Impfen übersättigter Lösungen mit reiner Substanz führt wegen der leichten Krystallisation beider Bestandteile nicht zum Ziel[5]). Der Schmelzpunkt der andern Komponente (2,4-Dinitro-1,3-xylol) wurde von *Errera* und *Maltese* an einem herausgenommenen Krystallblättchen

[1]) *J. Thiele* und *R. Escales*, B. **34**, 2842 (1901). Weitere Verbindungen sind namentlich von *P. Pfeiffer* und seinen Mitarbeitern dargestellt worden.

[2]) Vgl. hierzu *W. Borsche*, A. **386**, 351 (1911). Ein nitro-freies Doppel-stilben, und zwar die p-Verbindung, ist von *H. Kauffmann*, ausgehend vom Terephtal-aldehyd, dargestellt worden. B. **50**, 515 (1917).

[3]) A. **148**, 4 (1868).

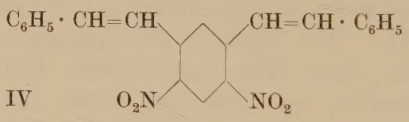
[4]) G. **33**, II. 277 (1903).

[5]) Die Substanzen sind mit Wasserdampf flüchtig; ob darauf eine Trennung begründet werden kann, wurde noch nicht untersucht, da eine solche für unsere Zwecke nicht mehr nötig war.

bestimmt; die Struktur ging aus der weiteren Nitrierbarkeit des Gemisches zu einheitlichem 2,4,6-Trinitro-1,3-xylol hervor.

Nachdem wir die Kondensationen zunächst mit einheitlichem 4,6-Dinitrokörper (II) ausgeführt hatten, liess sich in der Folge auch das Gemisch der beiden Dinitrokörper präparativ verwerten, indem es sich zeigte, dass z. B. durch Benzaldehyd die 4,6-Dinitroverbindung aus dem Gemisch „herauskondensiert" wird, während der 2,4-Dinitrokörper unter den gewählten Bedingungen teils verharzt, teils in den Mutterlaugen zurückbleibt und gewonnen werden kann. Bei der Kondensation solcher Gemische ist die Ausbeute naturgemäss geringer, während sie bei Anwendung einheitlichen Materials sehr gut ist.

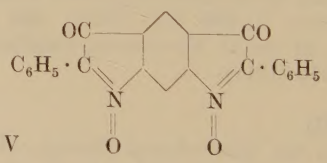
Als Kondensationsmittel haben wir durchweg Piperidin verwendet. Erhitzt man ein Mol Dinitro-xylol mit zwei Mol Benzaldehyd und Piperidin 8 Stunden auf 150—155°, so erhält man das braungelbe 1,3-Di-styryl-4,6-dinitro-benzol (IV), welches, wie wir nachträglich fanden, bereits von *W. Borsche*[1]) bei seinen Arbeiten über die Reaktionsfähigkeit der Benzolsubstituenten beschrieben wurde. Wir konnten durch grössere Versuchsreihen die Ausbeute, welche bisher mit 35% der Theorie angegeben war, auf mehr als das doppelte, d. h. 75% der Theorie erhöhen; wesentlich ist dabei längere Dauer der Kondensation bei mässiger Temperatur, und vor allem die Verwendung einer nicht zu kleinen Piperidinmenge.



IV

Die Substanz könnte theoretisch in drei stereoisomeren Formen existieren: cis-cis, trans-trans und cis-trans, doch wurden bisher auch bei grossen Ansätzen keine Anzeichen von Isomerie gefunden; wir halten die Substanz daher für die trans-trans-Form.

Im Folgenden sollen nun die Versuche beschrieben werden, das Distyryl-dinitrobenzol durch Ringschluss in Isatogene überzuführen. Dabei könnte bei doppeltem Isatogen-Ringschluss eine Substanz vom Typus V erwartet werden; wir haben aber bisher nur einseitige Isatogene erhalten. Die Bildung des zweiten Ringes bietet einige Schwierigkeiten und wird weiterhin bearbeitet.

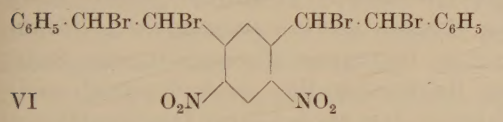


V

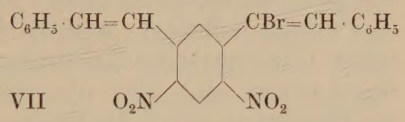
[1]) A. **386**, 351 (1911).

Die Überführung o-nitrierter Stilbene in Isatogene[1]) verläuft meist derart, dass man zwei Atome Halogen an die Doppelbindung anlagert und durch stufenweise Abspaltung von Halogenwasserstoff zum Mono-halogen-stilben und weiter zum entsprechenden Tolanderivat gelangt. Der folgende Ringschluss zum Isatogen ist bis jetzt auf drei Arten erreicht worden: durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure *(A. v. Baeyer)*, durch Pyridin mit oder ohne Belichtung *(P. Pfeiffer)* und durch Einwirkung von Nitrosobenzol *(L. Alessandri)*[2]). Die Pyridin-Licht-Methode hat sich bis jetzt als die fruchtbarste erwiesen, zumal sie in vielen Fällen nicht der Isolierung des Tolans bedarf, sondern oft schon mit den vorher genannten halogenierten Vorprodukten ausführbar ist.

Wenn man das farblose Tetrabromid (III)[3]) des Distyryl-dinitrobenzols mit Pyridin kocht, so sind verschiedene Reaktionen möglich; solche Bromide spalten manchmal Bromwasserstoff, manchmal aber auch freies Brom ab. Im vorliegenden Fall treten beide Reaktionen ein; auf der einen Seite werden zwei Bromatome als solche unter Rückbildung der Stilbengruppe abgespalten, auf der andern Seite tritt eine Molekel Bromwasserstoff unter Bildung der Monobromstilbengruppe aus. Die erhaltene braungelbe Substanz ist das 1-Styryl-3-bromstyryl-4,6-dinitro-benzol (VII).



VI

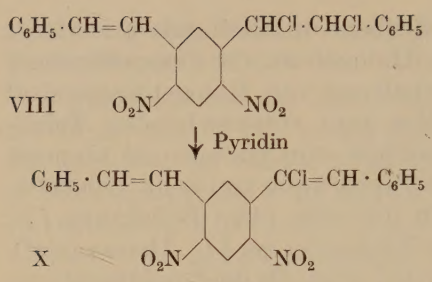


VII

Hinsichtlich der Lage des Halogenatoms, die zunächst offen bleibt, bevorzugen wir hier und im folgenden die Formulierung, in welcher das verbleibende Halogenatom dem negativeren Benzolkern benachbart ist. Wir halten uns dabei an das analoge Verhalten der Zimtsäurehalogenide, das bereits von *P. Pfeiffer*[4]) in einem ähnlichen Fall herangezogen wurde.

Die Chlorierung des Distyryl-dinitro-benzols (IV) führt bei kürzerer Einwirkung zu einem einseitigen gelben Dichlorid (VIII), bei längerer Einwirkung zu dem nahezu farblosen Tetrachlorid (IX). Letzteres spaltet beim Kochen mit Pyridin zwei Mol Chlorwasserstoff ab, indem beiderseits wieder eine Doppelbindung auftritt; es entsteht das 1,3-Di-chlorstyryl-4,6-dinitro-benzol (XI). Analog gibt das einseitige Dichlorid (VIII) mit heissem Pyridin ein 1-Styryl-3-chlorstyryl-4,6-dinitro-benzol (X). Alle Substanzen mit Doppelbindung sind hier gelb, während die gesättigten Additionsprodukte nahezu farblos sind.

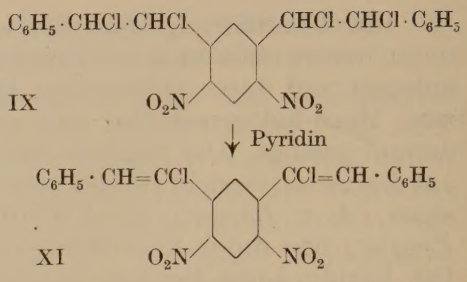
[1]) Vgl. speziell *P. Pfeiffer*, A. **411**, 72 (1916).
[2]) G. **58**, 551, 738 (1928).
[3]) *W. Borsche*, A. **386**, 361 (1911).
[4]) B. **45**, 1810, besonders 1811 (1912); **48**, 1048 (1915).



VIII

↓ Pyridin

X



IX

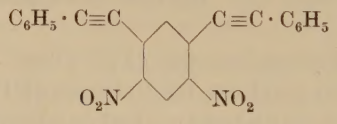
↓ Pyridin

XI

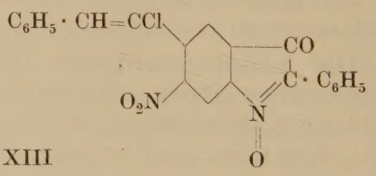
Versucht man, aus dem Di-chlorstyryl-dinitro-benzol (XI) durch Erwärmen mit zwei Mol Alkali zwei weitere Molekeln Chlorwasserstoff abzuspalten und zum „Doppel-tolan" XII zu gelangen, so tritt die Reaktion zwar auffallend leicht ein, führt aber nur zu harzigen Produkten. Dasselbe ist der Fall beim Arbeiten in kalter verdünnter Lösung und sogar beim Arbeiten mit berechneten Mengen Piperidin.

Man kann aus diesen Lösungen als einzige Krystalle Kaliumchlorid bzw. Piperidinchlorhydrat isolieren. Da das Tolan unter so milden Bedingungen nach unserer Meinung nicht verharzen sollte, halten wir eine spontane Isatogenbildung für denkbar; Isatogene pflegen ja mit Alkali sofort zu verharzen.

In Ermangelung des Tolans haben wir das entsprechende beidseitige „Monochlor-stilben", das Di-chlorstyryl-dinitro-benzol (XI) in Pyridin belichtet, weil solche Körper hierbei in manchen Fällen unter Chlorwasserstoffabspaltung in Isatogene übergehen; die Substanz erwies sich aber als völlig lichtbeständig. Jedoch ergab sich ein Fingerzeig durch die Beobachtung, dass sie bei ihrer Darstellung aus dem Tetrachlorid (IX) und heissem Pyridin eine minimale Menge — etwa ein halbes Prozent — eines tiefroten, schwerer löslichen Nebenprodukts enthielt, das sich abtrennen liess, und in dem bereits das gesuchte Isatogen (XIII) vorlag.



XII

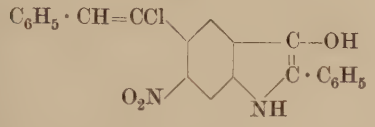


XIII

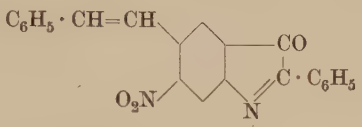
Dies gab Anlass zu dem Versuch, das Tetrachlorid (IX) nicht mit Pyridin zu kochen, sondern in kaltem Pyridin zu belichten. In der Tat konnte hierbei nach mehrtägigem Belichten die rote Substanz in grösserer Menge, d. h. mit 30—40% Ausbeute erhalten werden; sie erwies sich als 2-Phenyl-5-chlorstyryl-6-nitro-isatogen (XIII). Die Darstellung dieser Substanz gelingt etwas rascher bei Belichtung an der Ultraviolettlampe[1]).

[1]) Herrn Prof. Dr. *A. L. Bernoulli* sagen wir für die freundliche Überlassung seiner Quarzlampe unseren verbindlichsten Dank.

Das Isatogen (XIII) lässt sich durch Erwärmen mit wenig Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung zum entsprechenden Indoxyl reduzieren; das 2-Phenyl-5-chlorstyryl-6-nitro-indoxyl (XIV) krystallisiert in bordeauxroten Nädelchen.



XIV

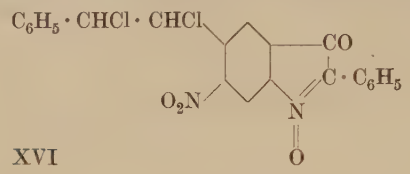


XV

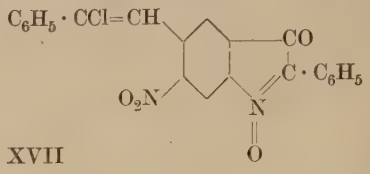
In dem beschriebenen Isatogen liess sich ein zweiter Isatogen-Ringschluss — auf der linken Seite der Molekel — nicht mehr ausführen, da die vorhandene Monochlor-styrylgruppe sich hier wie in der Verbindung XI als lichtbeständig erwies. Auch hier lässt sich auf der linken Seite der Molekel auffallend leicht Chlorwasserstoff abspalten, wenn man das Isatogen in Pyridinlösung mit wenig Piperidin gelinde erwärmt, doch tritt dabei Verharzung ein. Für weitere Versuche musste man im Auge behalten, dass ein bereits vorhandener Isatogenring sehr empfindlich gegen Alkalien und Reduktionsmittel ist, während er Säuren und Chlor (unter gemässigten Bedingungen) wie auch Pyridin verträgt. Es erschien daher möglich, mit dem einseitigen Dichlorid des Distyryl-dinitro-benzols die Isatogenreaktion auszuführen und dann die unveränderte freie Styrylgruppe wiederum der Chlorierung und folgenden Belichtung in Pyridin zu unterwerfen. In der Tat gibt auch das Dichlorid (VIII) beim Belichten in Pyridin ohne weiteres ein Isatogen; dieses 2-Phenyl-5-styryl-6-nitro-isatogen (XV) krystallisiert in violettstichig braunroten Blättchen. Dasselbe Isatogen lässt sich auch aus dem oben beschriebenen Monobrom-derivat erhalten. Dies ist deshalb bemerkenswert, weil sich das doppelseitige „Monochlorstilben" (XI) als beständig gegen Pyridin und Licht erwiesen hatte.

Vorläufig haben wir versucht, an die intakte Styrylgruppe des letztgenannten Isatogens (XV) Chlor zu addieren, um das zu erwartende Dichlorid (XVI) einer zweiten Isatogenreaktion zu unterwerfen. Ein Chlorierungsversuch in heissem Eisessig ergab nur Zersetzungsprodukte. In Tetrachlor-äthan liess sich ein krystallisiertes Chlorierungsprodukt gewinnen; dieses zeigte indessen nicht die Zusammensetzung eines Dichlorides, sondern enthielt nur ein Chloratom, war also vielleicht aus einem primär entstandenen Dichlorid durch spontane Abspaltung von Chlorwasserstoff entstanden. Es wäre daher eine Identität mit dem oben beschriebenen 2-Phenyl-5-chlorstyryl-6-nitro-isatogen das bei 243° schmilzt, naheliegend. Doch erwies sich die neue Substanz durch ihren Smp. 247° und die Mischprobe als von jenem verschieden. Es liegt also ein

Isomeres vor, dem vielleicht die Formel XVII zuzuschreiben ist. Beim Belichten in Pyridin gab es nur amorphe Flocken.



XVI



XVII

Als gesichert können bis jetzt nur die Formeln der halogenfreien Stilbene, Halogenadditionsprodukte und Isatogene gelten. Was die einseitigen und doppelseitigen Monochlor-styrylverbindungen betrifft, so sind — abgesehen von Stereoisomeren — oft mehrere Strukturisomere möglich. In der Tat haben sich neuerdings Anzeichen für das Auftreten solcher Isomerer gefunden, die an Hand von grössern Materialmengen untersucht werden sollen, da sie sich möglicherweise durch verschiedene Reaktionsfähigkeit unterscheiden.

Experimenteller Teil.

Dinitro-m-xylol.

Die Darstellung erfolgt nach *G. Errera* und *R. Maltese*[1]). Ein Stutzen mit 100 cm³ konz. Salpetersäure, spez. Gew. 1,48, wird in eine Kältemischung gestellt und unter mechanischem Rühren aus einem Tropftrichter 40 cm³ m-Xylol in 30 bis 40 Minuten zugetropft. Darauf lässt man die Flüssigkeit noch eine Viertelstunde in der Kälte und drei Tage bei Zimmertemperatur stehen, wobei sich bisweilen schon grosse sechseckige Tafeln der 4,6-Dinitro-verbindung abscheiden.

Zwei solche Ansätze werden unter gutem Rühren in 2 Liter kaltes Wasser gegossen; das zunächst ausfallende Öl erstarrt rasch zu einer festen Krystallmasse. Diese wird abgesaugt und mit 100 cm³ Abfallalkohol, dann ohne Filtration unter weiterem Zusatz von 200 cm³ Wasser mehrere Minuten gründlich verrieben. Nach nochmaligem Absaugen lässt man die Substanz zweckmässig einige Tage ausgebreitet an der Luft trocknen und erhält aus einer solchen Doppelportion etwa 120 g Rohprodukt.

Soll das Gemisch ohne weiteres zur Kondensation verwendet werden, so wird es — hauptsächlich zur Entfernung der letzten Wasserreste — aus 250 cm³ Alkohol umkrystallisiert.

Zur Fraktionierung löst man das Rohprodukt (etwa 120 g) nach mehrtägigem Trocknen an der Luft in 300 cm³ Alkohol auf dem Wasserbad, wobei man die Temperatur nur bis 60° steigen lässt. Dann lässt man die Lösung in einem bedeckten Becherglas eine Stunde ruhig stehen und saugt die gebildeten Nadeln (A) aus der

[1]) G. **33**, II. 277 (1903).

noch nicht ganz erkalteten Flüssigkeit möglichst rasch ab, während das Filtrat sofort weiter krystallisiert.

Die Krystalle A wiegen etwa 66 g und zeigen noch einen sehr unscharfen Schmelzpunkt (50—80°). Man löst sie im Becherglas wieder in 300 cm³ Alkohol, diesmal kochend unter Lösung aller Krystallkeime, lässt eine Stunde stehen und saugt die sehr einheitlich aussehende Krystallmasse (A_1) wieder rasch ab. So erhält man 34 g einer Fraktion A_1 vom Smp. 89—93°, die ein für präparative Zwecke genügend reines 4,6-Dinitro-1,3-xylol ist und nach nochmaligem Umkrystallisieren auch den definitiven Smp. 93° zeigt.

Alle Filtrate lässt man über Nacht stehen und saugt die Krystalle (B) ab, welche aus einer Mischung von 4,6- und 2,4-Dinitro-1,3-xylol bestehen. Die erstere Verbindung scheint nach den Ergebnissen der Kondensation auch hier etwas zu überwiegen.

Die Mutterlaugen geben nach völligem Abdestillieren des Alkohols und schliesslich offenem Eindampfen auf dem Wasserbad eine dritte halbfeste Fraktion (C), die nach dem Erkalten auf Ton gepresst wird, um sie von flüssigen Anteilen zu befreien.

Kondensation von 4,6-Dinitro-1,3-xylol mit 2 Mol Benzaldehyd; 1,3-Distyryl-4,6-dinitro-benzol (Formel IV).

100 g Dinitro-xylol werden mit 110 cm³ Benzaldehyd und 4 cm³ Piperidin 8 Stunden im Kolben mit Steigrohr im Paraffinbad auf 145—160° erhitzt, wobei man die Temperatur vorwiegend zwischen 150 und 155° hält. Durch das bei der Kondensation ausgeschiedene Wasser tritt nach 2 bis 3 Stunden starkes Stossen ein. Man entfernt daher das Steigrohr für eine Viertelstunde, um das Wasser wegzukochen; alsdann setzt man weitere 4 cm³ Piperidin zu.

Nach insgesamt 8 Stunden giesst man den heissen Inhalt in eine Schale. Ist man von einheitlichem 4,6-Dinitro-1,3-xylol ausgegangen, so erstarrt die Flüssigkeit sofort zu einer hellbraunen Krystallmasse, die aus Benzol oder Eisessig umkrystallisiert wird. Die Ausbeute beträgt 144 g oder 75% der Theorie.

Ist man von der Gemisch-Fraktion B ausgegangen, so erhält man ein dunkles, noch stark nach Benzaldehyd riechendes Öl, das erst nach stundenlangem Stehen bzw. über Nacht teilweise erstarrt. Es ist in diesem Falle zweckmässiger, die noch heisse Flüssigkeit unter Rühren allmählich mit kleinen Mengen Alkohol zu versetzen, wobei sich ein dunkler Krystallbrei bildet. Nachdem insgesamt 300 cm³ Alkohol zugesetzt sind, werden die Krystalle abgesaugt, nochmals mit 200 cm³ Alkohol verrieben und wieder abgesaugt. Schliesslich kocht man sie mit 400 cm³ Alkohol aus und saugt heiss oder kalt ab. Man erhält so 60 g einer noch unreinen dunkelbraunen Krystallmasse, die aus der 12- bis 15-fachen Menge Benzol umkrystallisiert wird. Die Ausbeute beträgt 40 g. Ist man vom gewöhnlichen

Dinitro-xylol-Gemisch (einmal aus Alkohol umkrystallisiert) ausgegangen, so beträgt sie 60 g. Alle Produkte wurden durch die Mischprobe und andere Eigenschaften mit dem aus einheitlichem 4,6-Dinitro-xylol erhaltenen Präparat identifiziert.

Falls man den zum Waschen und Auskochen verwendeten Alkohol, der auch noch Benzaldehyd enthält, teilweise abdestilliert, kann man neben schwarzem Harz auch Krystallblättchen von 2,4-Dinitro-1,3-xylol isolieren.

Das Di-styryl-dinitro-benzol ist in den meisten höher siedenden Lösungsmitteln gut löslich, am besten in den Benzolkohlenwasserstoffen. Beim Arbeiten in grösserem Masstabe wird es daher aus dem billigen Benzol umkrystallisiert, doch muss die Mutterlauge abdestilliert werden, da es auch kalt nennenswert löslich ist. Am schönsten krystallisiert es aus der 20- bis 25-fachen Menge Eisessig. Man erhält grosse hellbraune bis braungelbe spiessige Krystalle oder dicke Prismen, die bisweilen einen violettbraunen Oberflächenglanz zeigen. Das Pulver ist gelb. Der Schmelzpunkt liegt bei 186°.

4,330 mg Subst. gaben 11,220 mg CO_2 und 1,790 mg H_2O
3,668 mg Subst. gaben 0,2627 cm³ N_2 (23°, 708 mm)
$C_{22}H_{16}O_4N_2$ Ber. C 70,95 H 4,33 N 7,53%
Gef. „ 70,69 „ 4,62 „ 7,69%

Bei der Darstellung der Substanz konnte aus dem alkoholischen Filtrat und den letzten Anteilen der Benzol- und Eisessig-Mutterlaugen in kleiner Menge ein hellgelbes Nebenprodukt isoliert werden, das nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Essigester oder Eisessig den Smp. 142° (*W. Borsche:* 145°) zeigte. Nach der Stickstoffbestimmung liegt das einseitige Kondensationsprodukt VIII vor.

0,3847 g Subst. gaben 22,13 cm³ N_2 (10°, 732 mm)
$C_{15}H_{12}O_4N_2$ Ber. N 9,86 Gef. N 9,77%

Tetrabromid des 1,3-Distyryl-4,6-dinitro-benzols (Formel VI).

Da die Bromierung in Eisessig bei Verarbeitung von grösseren Mengen einen grossen Aufwand an Lösungsmitteln bedingt[1]), haben wir Chloroform vorgezogen. 10 g pulverisiertes Distyryl-dinitrobenzol werden in einem kleinen Becherglas mit 25 cm³ Chloroform verrührt und eine Lösung von 12 g Brom in wenig Chloroform auf einmal zugegeben. Die Temperatur steigt bis zum Kochpunkt, während alles in Lösung geht. Bald beginnt eine Ausscheidung heller Flocken, und beim Stehen über Nacht erstarrt die Masse zu einem Krystallbrei, der nach Verdünnen mit etwas Alkohol und Äther abgesaugt wird. So erhält man 13—15 g Rohprodukt, die zweckmässig aus Nitrobenzol umkrystallisiert werden. Nach Waschen mit Alkohol und Trocknen auf dem Wasserbad liegt der Smp. bei 206°.

Sehr schön krystallisiert die Substanz aus Eisessig, doch sind für 1 g 45 cm³ erforderlich, während die gleiche Menge nur 2,5 cm³ Nitrobenzol benötigt.

[1]) Auf 2 g 100 cm³ Eisessig; vgl. *W. Borsche*, A. **386**, 361 (1911).

0,1378 g Subst. gaben 0,1492 g AgBr
$C_{22}H_{16}O_4N_2Br_4$ Ber. Br 46,24 Gef. Br 46,08%

Die Substanz färbt sich am Licht oberflächlich orangerot.

1-Styryl-3-bromstyryl-4,6-dinitro-benzol (Formel VII).

5 g Tetrabromid werden mit 25 cm³ Pyridin übergossen und im *Erlenmeyer*-Kolben mit aufgesetztem Steigrohr etwa eine Viertelstunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten der Lösung wird das Reaktionsprodukt mit der ungefähr fünffachen Menge Wasser ausgespritzt. Die Substanz, welche nach dem Absaugen und Trocknen 3,5 g wiegt, wird aus Eisessig umkrystallisiert und zeigt den Smp. 173°.

0,1430 g Subst. gaben 8,00 cm³ N_2 (14°, 741 mm)
0,1674 g Subst. gaben 0,0689 g AgBr
$C_{22}H_{15}O_4N_2Br$ Ber. N 6,22 Br 17,76%
Gef. „ 6,38 „ 17,52%

Tetrachlorid des 1,3-Distyryl-4,6-dinitro-benzols (Formel IX).

10 g gepulvertes Distyryl-dinitro-benzol werden in einem weiten Reagensglas mit 20 cm³ heissem Eisessig übergossen und zum Sieden erhitzt. Dann wird ein mässig starker Chlorstrom eingeleitet und die Masse durch eine untergestellte Mikroflamme im Sieden erhalten, worauf nach etwa 10 Minuten Lösung eintritt. Nach Entfernung der Flamme setzt man das Einleiten fort, wobei sich die dunkelgelbe Lösung zusehends heller färbt. Falls sich hierbei gelbe Flocken des weiter unten beschriebenen Dichlorids ausscheiden, bringt man sie durch kurzes Erwärmen wieder in Lösung.

Nach etwa 30 bis 45 Minuten seit Beginn der Chlorierung scheidet sich das Tetrachlorid in nahezu farblosen Flocken ab, und die Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einem Brei von Krystallen.

Zur Beseitigung von Schmieren wird das Produkt mit 50 bis 80 cm³ einer Mischung von Aceton und Alkohol (1:4) digeriert und nach Absaugen auf Ton getrocknet. Aus der Mutterlauge werden noch 2—3 g gewonnen; die Rohausbeute beträgt dann etwa 85% des Ausgangsmaterials. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man farblose Nädelchen vom Smp. 158°. Die Substanz färbt sich am Licht oberflächlich gelb bis rotorange.

0,1615 g Subst. gaben 7,85 cm³ N_2 (14°, 740 mm)
0,1552 g Subst. gaben 0,1727 g AgCl
$C_{22}H_{16}O_4N_2Cl_4$ Ber. N 5,46 Cl 27,63%
Gef. „ 5,53 „ 27,53%

Dichlorid des 1,3-Distyryl-4,6-dinitro-benzols (Formel VIII).

10 g gepulvertes Distyryl-dinitro-benzol werden in 20 cm³ Eisessig in der Siedehitze chloriert, bis Lösung eingetreten ist. Dann unterbricht man den Chlorstrom und lässt erkalten, wobei gelbe Krystalle ausfallen, die abgesaugt, mit etwas Aceton-Alkohol (1:4)

gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet werden. Beim Umkrystallisieren aus Eisessig wurde ein Präparat vom Smp. 181° erhalten und analysiert, doch sind daneben auch Fraktionen mit niederem Schmelzpunkt vorhanden, die noch untersucht werden.

0,1774 g Subst. gaben 10,05 cm³ N_2 (14°, 740 mm)
0,1745 g Subst. gaben 0,1121 g AgCl

$C_{22}H_{16}O_4N_2Cl_2$	Ber. N 6,32	Cl 16,03%
	Gef. „ 6,45	„ 15,90%

Zu den folgenden Reaktionen wurde das mit Aceton-Alkohol gewaschene Rohprodukt verwendet.

1,3-Di-chlorstyryl-4,6-dinitro-benzol (Formel XI).

10 g Tetrachlorid (Rohprodukt) werden mit 50 cm³ Pyridin übergossen und im *Erlenmeyer*-Kolben mit aufgesetztem Steigrohr 45 bis 60 Minuten zum schwachen Sieden erhitzt. Schon in der Kälte löst sich fast alles mit oranger Farbe; beim Kochen wird die Farbe tief braunrot. Schliesslich wird die Lösung mit der 5- bis 6-fachen Menge Wasser ausgespritzt, wobei die Substanz zunächst rotbraun ausfällt. Sollte sie sich ölig abscheiden, so lässt man sie unter zeitweiligem Reiben stehen, bis sie fest wird. Das Rohprodukt wird abgesaugt und auf dem Wasserbad getrocknet; die Ausbeute beträgt 8 bis 9 g.

Die Substanz wird aus 80 cm³ Eisessig umkrystallisiert und gibt 7 bis 8 g Di-chlorstyryl-dinitro-benzol vom Smp. 145°. In reiner Form (vgl. unten) hat sie eine gelbe bis hellbraune Farbe.

0,1299 g Subst. gaben 7,30 cm³ N_2 (14°, 735 mm)
0,1979 g Subst. gaben 0,1274 g AgCl

$C_{22}H_{14}O_4N_2Cl_2$	Ber. N 6,35	Cl 16,10%
	Gef. „ 6,35	„ 15,93%

In sehr geringer Menge wird das rote Isatogen X als Nebenprodukt erhalten. Es ist die Ursache, weshalb das Rohprodukt eine rötliche Färbung zeigt. Beim Umkrystallisieren aus Eisessig bleibt das Isatogen als roter Beschlag auf dem Filter zurück; besser gelingt seine Abtrennung mit Aceton, in welchem das Di-chlorstyryl-dinitro-benzol leicht löslich ist, während das Isatogen quantitativ zurückbleibt.

Von den Versuchen, das Di-chlorstyryl-dinitro-benzol mit Alkalien zu behandeln, seien nur die unter mildesten Bedingungen ausgeführten kurz wiedergegeben:

2,2 g (0,005 Mol) wurden in 25 cm³ Aceton gelöst und in Zeiträumen von 10 Min. je 5 cm³ einer 0,478-n. Lösung von Kaliumhydroxyd in Methylalkohol zugetropft. Die Lösung wurde anfangs rasch neutral; später verschwand die alkalische Reaktion langsamer. Im ganzen wurde etwas weniger als die berechnete Menge Kaliumhydroxyd zugesetzt. Nach mehrstündigem Stehen war die Lösung tiefrot und neutral und hatte Krystalle von Kaliumchlorid abgeschieden. Mit verdünnter Säure konnten gelbe Flocken gefällt werden, die rasch verharzten und nicht krystallisiert erhalten wurden. Ebenso verliefen Versuche in noch verdünnterer Lösung sowie solche mit Piperidin anstelle von Kaliumhydroxyd.

Anilin oder Chinolin spalten bei dreistündigem Erhitzen auf 160° keine nennenswerte Menge Chlorwasserstoff ab; auch Phenylhydrazin lässt bei 70° die Substanz unverändert. Mit Silberacetat in Eisessig tritt beim Kochen keine Reaktion ein. Kalte Schwefelsäure wirkt nicht ein; bei längerem Erhitzen tritt geringe Zersetzung unter Bildung von Benzaldehyd ein.

1-Styryl-3-chlorstyryl-4,6-dinitro-benzol (Formel X).

2 g Dichlorid werden im *Erlenmeyer*-Kolben mit aufgesetztem Steigrohr mit 20 cm³ Pyridin 40 bis 50 Minuten zum schwachen Sieden erhitzt und nach dem Erkalten mit der 4- bis 5-fachen Menge Wasser ausgespritzt, wobei das Reaktionsprodukt in gelbbraunen, gut filtrierbaren Flocken ausfällt. Nach Absaugen und Trocknen auf Ton erhält man 1,8 g, die zunächst den Smp. 170° zeigen. In der Mutterlauge lassen sich nach dem Ansäuern mit Salpetersäure reichliche Mengen Chlorionen nachweisen.

Das Styryl-chlorstyryl-dinitro-benzol wird durch Umkrystallisieren aus Eisessig in goldglänzenden Blättchen vom Smp. 181° erhalten. Die Mischprobe mit dem Ausgangsmaterial, das ebenfalls bei 181° schmilzt, zeigt eine starke Depression (Smp. ab 154°).

0,2096 g Subst. gaben 12,61 cm³ N_2 (11°, 737 mm)
0,1678 g Subst. gaben 0,0593 g AgCl

$C_{22}H_{15}O_4N_2Cl$ Ber. N 6,90 Cl 8,75%
Gef. „ 6,92 „ 8,74%

2-Phenyl-5-chlorstyryl-6-nitro-isatogen (Formel XIII).

10 g Tetrachlorid des Distyryl-dinitro-benzols werden mit 70 cm³ Pyridin übergossen und im Kolben bzw. auf Reagensgläser verteilt dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt. Bei Verwendung einer Quecksilberlampe verwendet man Quarzgefässe. Die Reaktion erfordert etwa drei bis zehn Tage, bei schlechtem Licht längere Zeit. Die Substanz geht allmählich in Lösung, während die Farbe orange, rot und schliesslich dunkelrot wird; dann scheiden sich die roten Krystalle des Isatogens aus.

Das Produkt wird abgesaugt und zur Entfernung von anhaftendem Pyridin mit Alkohol gewaschen. Es ist bereits recht rein und zeigt meistens schon den richtigen Smp. 243°. Das Filtrat gibt beim Verdunsten neben 1,3-Di-chlorstyryl-4,6-dinitro-benzol dessen Bildung nicht zu vermeiden ist, noch eine weitere kleine Menge Isatogen, sodass die Ausbeute an dieser Substanz 3,5 bis 4 g beträgt.

Zur Reinigung kocht man es mit 40 cm³ Aceton aus und filtriert heiss, wodurch das genannte leichter lösliche Nebenprodukt entfernt wird. Das 2-Phenyl-5-chlorstyryl-6-nitro-isatogen krystallisiert aus Nitrobenzol in karminroten Blättchen, welche bei 243° schmelzen.

3,955 mg Subst. gaben 9,575 mg CO_2 und 1,240 mg H_2O
4,670 mg Subst. gaben 0,2994 cm³ N_2 (17°, 712 mm)
20,320 mg Subst. gaben 7,200 mg AgCl

$C_{22}H_{13}O_4N_2Cl$ Ber. C 65,36 H 3,21 N 6,93 Cl 8,66%
Gef. „ 66,03 „ 3,51 „ 7,07 „ 8,89%

0,4 g Isatogen wurden in 10 cm³ Pyridin gelöst und auf 55° erwärmt. Nach Zusatz von einem cm³ Piperidin liess man die Lösung unter Umschwenken erkalten. Eine Probe zeigte nach Zusatz von Wasser und Salpetersäure und Filtrieren mit Silbernitrat eine Fällung von Silberchlorid. Beim Verdunsten der Pyridinlösung wurde nur ein braunschwarzes Harz erhalten.

2-Phenyl-5-chlorstyryl-6-nitro-indoxyl (Formel XIV).

1,5 g des Isatogens (XIII) werden in einem kleinen Becherglas mit 25 cm³ Alkohol übergossen und 1 cm³ Phenylhydrazin zugesetzt. Beim Anwärmen auf schwach siedendem Wasserbad beginnt schon bei 35° eine Stickstoffentwicklung, indem das Isatogen auf Kosten des Phenylhydrazins zum entsprechenden Indoxyl reduziert wird[1]). Unter starker Farbvertiefung nach granatrot tritt Lösung ein. Nach 1—1½ Stunden giesst man die Flüssigkeit in eine Schale und lässt an der Luft bis auf ein Drittel des ursprünglichen Volumens eindunsten. Die ausgeschiedenen Krystalle werden zweimal aus 10 bis 15 cm³ wässrigem Methylalkohol umkrystallisiert und ergeben 0,6 g reines granatrotes 2-Phenyl-5-chlorstyryl-6-nitro-indoxyl vom Smp. 203°.

4,905 mg Subst. gaben 0,3116 cm³ N_2 (16°, 701 mm)
18,020 mg Subst. gaben 6,846 mg AgCl

$C_{22}H_{15}O_3N_2Cl$ Ber. N 7,18 Cl 8,99%
Gef. „ 6,92 „ 9,39%

2-Phenyl-5-styryl-6-nitro-isatogen (Formel XV).

5 g Dichlorid des Di-styryl-dinitro-benzols werden in einem Kolben mit 40 cm³ Pyridin übergossen und dem Sonnenlicht ausgesetzt. Die gelbe Lösung färbt sich allmählich orange und schliesslich kirschrot. Bei gutem Licht scheiden sich innerhalb von 5 bis 6 Tagen dunkelrote Blättchen des Isatogens ab, welche abgesaugt und mit Alkohol gewaschen werden.

Meistens sind die Krystalle bereits rein; falls sich jedoch ein (noch näher zu untersuchendes) Nebenprodukt mit abzuscheiden beginnt, bewirkt man die Trennung durch Aufkochen mit 30 cm³ Alkohol, der etwas Aceton enthält, und heisses Filtrieren. Das 2-Phenyl-5-styryl-6-nitro-isatogen bleibt ungelöst zurück und wird aus Eisessig oder wenig Nitrobenzol umkrystallisiert, wodurch es in kupferglänzenden Blättchen vom Smp. 233—234° erhalten wird.

4,100 mg Subst. gaben 0,2820 cm³ N_2 (18°, 712 mm)

$C_{22}H_{14}O_4N_2$ Ber. N 7,57 Gef. N 7,56%

Die ursprüngliche Pyridin-Mutterlauge gibt beim Eindunsten neben etwas Harz einen weiteren kleinen Anteil an Isatogen und eine wesentliche Menge des erwähnten Nebenprodukts. Letzteres wird in frischem Pyridin ein zweites Mal belichtet, wodurch die Gesamtausbeute an Isatogen auf 50—60% gesteigert wird.

[1]) Vgl. ähnliche Reduktionen bei *P. Ruggli* und *A. Bolliger*, Helv. **4**, 637 (1921).

Chlorierung des 2-Phenyl-5-styryl-6-nitro-isatogens XV.

Zuerst wurde versucht, das Isatogen in siedendem Eisessig zu chlorieren, doch trat dabei Zersetzung ein; bessere Ergebnisse wurden mit Tetrachloräthan erhalten.

1 g Isatogen wurde in 25 cm³ heissem Tetrachloräthan gelöst, nach Bedarf filtriert und in die heisse Lösung während 10 bis 15 Minuten ohne weitere Erwärmung Chlor eingeleitet. Dann liess man die Flüssigkeit in einer Schale teilweise verdunsten und erhielt 0,8 g Rohprodukt, das nach dem Trocknen aus 12 cm³ Nitrobenzol umkrystallisiert wurde. Die reine Substanz krystallisiert in kleinen ziegelroten Blättchen, die bei 247° schmelzen. Die Substanz gibt mit dem bereits beschriebenen 2-Phenyl-5-chlorstyryl-6-nitro-isatogen der Formel X vom Smp. 243° eine Depression; die Mischprobe schmilzt bei 225—233°. Dem neuen Produkt kommt daher vielleicht die isomere Formel XIV zu, doch ist die Untersuchung noch nicht abgeschlossen.

4,655 mg Subst. gaben 0,3092 cm³ N_2 (17°, 715 mm)
5,410 mg Subst. gaben 2,000 mg AgCl

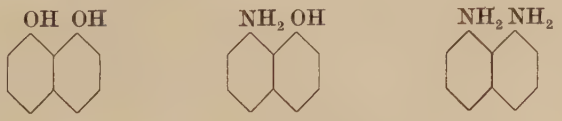
$C_{22}H_{13}O_4N_2Cl$	Ber. N 6,93	Cl 8,66%
	Gef. „ 7,36	„ 9,14%

Bei längerem Belichten in Pyridinlösung wurde die Lösung wohl dunkler, schied aber nur einige braune amorphe Flocken ab. Beim Verdunsten wurden neben etwas Ausgangsmaterial rotbraune Harze erhalten.

II. Über Derivate des Perinaphtylendiamins.

Theoretischer Teil.

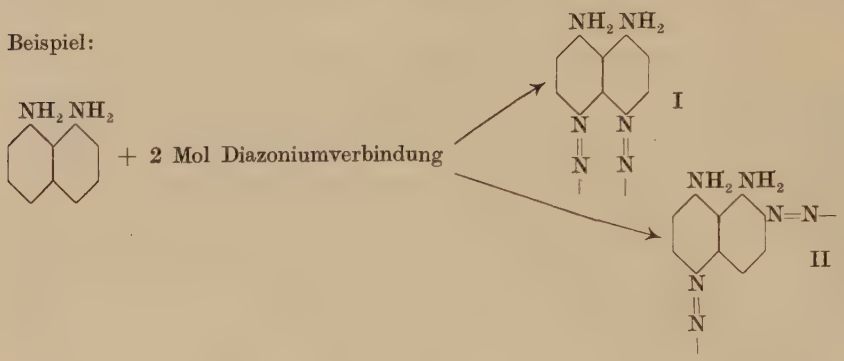
Die folgenden Versuche wurden unternommen, um die Kupplung der Peridérivate des Naphtalins zu untersuchen. Als kuppelnde Peridérivate kommen in Betracht:



Falls die Kupplung mit zwei Mol Diazoverbindung beiderseits in Parastellung zum Auxochrom erfolgt, sind Peridisazofarbstoffe zu

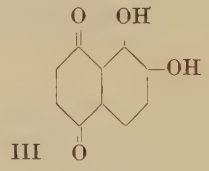
erwarten. Doch ist es auch möglich, dass nur eine Azogruppe in Parastellung, die andere aber in Orthostellung zum Auxochrom tritt.

Beispiel:



Die Kupplung des 1,8-Dioxynaphtalins wurde von *G. Heller* und *H. Kretzschmann*[1]) ausgeführt. Die Autoren nehmen beiderseits Parakupplung an, ohne aber einen Beweis dafür zu erbringen.

Zu dieser Ansicht steht hingegen diejenige von *P. Friedländer* und *L. Silberstern*[2]) im Widerspruch. Diese Forscher sind der Überzeugung, dass ein Substituent in 3- oder 5-Stellung eine Kupplung in 4-Stellung durch sterische Hinderung ausschliesse. Sie erhielten durch Kupplung von Perinaphtylendiamin mit zwei Mol diazotierter Sulfanilsäure in schwach essigsaurer Lösung einen roten Disazofarbstoff, den wir der Kürze halber in der Folge als „*Friedländer*-Farbstoff" bezeichnen wollen. Ihre Annahme suchen sie durch die Tatsache zu bestärken, dass das Reduktionsprodukt des *Friedländer*-Farbstoffes bei der Oxydation Naphtazarin liefert, dem nach dem Konstitutionsbeweis von *Will*[3]) folgende Formel zukommen sollte:

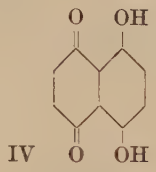


Und somit müsste das zweite Mol Diazosulfanilsäure in Orthostellung kuppeln entsprechend der Formel II.

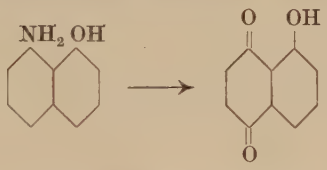
In der Tat müssen wir aber diese Beweisführung für ungenügend erklären, da wir heute, dank den Arbeiten von *Dimroth* und *Ruck*[4]),

[1]) B. **54**, 1098.
[2]) Monatshefte für Chemie, **23**, 513.
[3]) B. **28**, 2234.
[4]) A. **446**, 123.

wissen, dass dem Naphtazarin nicht Formel III, sondern folgende zugeschrieben werden muss:



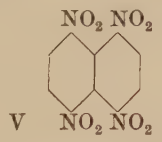
Dass das erste Mol Diazoverbindung wirklich in Parastellung eintritt, ist von *P. Friedländer* und *L. Silberstern*[1]) durch ihre Juglonsynthese aus 1,8-Amidonaphtol bewiesen worden.



Dimroth hat beide Naphtazarine, sowohl das eigentliche Naphtazarin, das wir heute unbedingt als 1,4-Paradioxynaphtochinon ansprechen müssen, als auch das 1,2-Orthodioxynaphtochinon dargestellt. Es ist nun zweifelhaft, welches von beiden Dioxynaphtochinonen *Friedländer* in den Händen hatte. Um die Struktur dieses Körpers zu erkennen, müsste man es mit dem Bor-Essigsäureanhydrid-Reagens von *Dimroth* behandeln. Versuche, die im hiesigen Institute ausgeführt wurden, ergaben eine so geringe Ausbeute an Naphtasarin aus dem *Friedländer*-Farbstoff, dass es zur weiteren Unterzuchung in dieser Richtung nicht ausreichte.

Eigene Versuche.

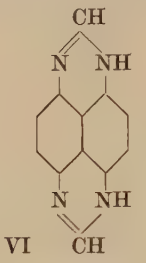
Da inzwischen das Studium der Peridervate des Naphtalins wesentliche Fortschritte gemacht hatte, kam eine andere Methode zur Untersuchung des *Friedländer*-Farbstoffes in Betracht. *Dimroth* und *Ruck*[2]) haben gezeigt, dass das sogenannte δ-Tetranitronaphtalin die 1, 4, 5, 8-Verbindung der Formel



ist, und nicht die 1, 4, 7, 8- (oder 1, 2, 5, 8-) Verbindung, wie *Will* glaubte, und dass es ferner durch Reduktion in ein unbeständiges

[1]) Monatshefte für Chemie, **23**, 513.
[2]) A. **446**, 123.

Tetramin übergeht, das mit Ameisensäure das sogenannte Diperimidin der Formel



VI

liefert. Dasselbe Diperimidin entsteht einfacher nach *Dimroth* und *Roos*[1]) bei der Reduktion von δ-Tetranitronaphtalin in konzentrierter ameisensaurer Lösung. Da ein solches Ringsystem nur aus doppelseitigen Paraderivaten entstehen kann, war die Struktur des genannten δ-Tetranitronaphtalin als 1, 4, 5, 8-Verbindung der Formel V damit gesichert. Ich stellte aus δ-Tetranitro-naphtalin das *Dimroth*'sche Diperimidin dar, welches alle von *Dimroth* angegebenen Eigenschaften zeigte. Einen Schmelzpunkt hat er nicht angegeben; mein Präparat beginnt sich oberhalb 200° langsam zu entfärben, oberhalb 280° unter teilweiser Sublimation sich zu schwärzen, schmilzt aber nicht unter 300°.

Die Reduktion des *Friedländer*-Farbstoffes wurde zunächst in salzsaurer Lösung mit Zinnchlorür versucht. Dabei konnte ein krystallisiertes Zinndoppelsalz erhalten werden, aus dessen wässriger Lösung Pikrinsäure ein Pikrat fällte. In Form dieses Pikrates liess sich die Reduktionsbase unter Luftausschluss alkalisch benzoylieren; doch waren die Ausbeuten so gering, dass nur der Schmelzpunkt bestimmt werden konnte. Dieser betrug 120°. (Der Schmelzpunkt eines bezoylierten Tetramins müsste höher liegen.) Ein Versuch, das Zinndoppelsalz mit 90-prozentiger Ameisensäure zu einem Perimidin oder Diperimidin zu kondensieren, verlief erfolglos, da dieses Zinndoppelsalz aussergewöhnlich beständig zu sein scheint. Es liess sich auch durch Schwefelwasserstoff nicht entzinnen.

Es blieb daher die Möglichkeit, die Reduktion direkt in ameisensaurer Lösung vorzunehmen. *Dimroth* hatte sein Diperimidin (VI) ebenfalls durch Reduktion des δ-Tetranitronaphtalin mit Zinnchlorür in 90-prozentiger Ameisensäure erhalten können. In der Tat gab die Reduktion des *Friedländer*-Farbstoffes mit Zinnchlorür in mit Chlorwasserstoff gesättigter 90-prozentiger Ameisensäure neben Sulfanilsäure eine neue Substanz, die aus dem Chlorhydrat einer Base besteht und nach ihrer Darstellung mindestens ein einseitiges Perimidin sein muss. Wenn nun im *Friedländer*-Farbstoff die beiden Aminogruppen in 4- und 5-Stellung gewesen wären, so

[1]) A. **456**, 177.

müsste bei der Reduktion in ameisensaurer Lösung auch die beiden neuen Aminogruppen einen Perimidinring schliessen. Es müsste also das *Dimroth*'sche Diperimidin (VI) entstanden sein.

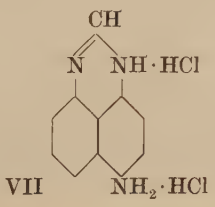
Von diesem Letzteren erwies sich meine Substanz als vollständig verschieden, wie leicht aus folgender Vergleichstabelle zu ersehen ist:

	Dimroth'sches Diperimidin	Reduktionsprodukt des *Friedländer*-Farbstoffes in ameisensaurer Lösung
Schmelzpunkt	Beginnende Sublimation bei 240°, Dunkelfärbung bei 275°, bei 300° aber noch nicht geschmolzen	Bei 245° beginnende Dunkelfärbung, schmilzt aber nicht unter 300°
Krystallisiert in	braunroten, kupferglänzenden Nädelchen, als zweifaches Chlorhydrat	olivestichigen, gelben Blättchen, als zweifaches Chlorhydrat
Wässrige Lösung gibt mit:		
Ferrichloridlösung	Gelbes Chinonimin, cfr. A, 456, 185	Erst schmutzig violette Farbe, die aber sofort in tiefes Blau übergeht
Silbernitratlösung	Grauschwarzen, amorphen Niederschlag	Schönes Krystallmoirée, das aber nach einiger Zeit in einen amorphen, grauschwarzen Niederschlag übergeht

Während das *Dimroth*'sche Diperimidin ein Atomverhältnis Chlor zu Stickstoff wie 2:4 oder 1:2 zeigt, weist meine Substanz nach der Analyse ein Atomverhältnis Chlor zu Stickstoff wie 1:1,45 oder 2:2,9 auf. Das wahre Atomverhältnis dürfte also sein: Chlor zu Stickstoff wie 2:3.

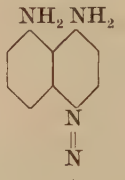
Da die bestimmt vorhandene einseitige Perimidingruppe

in 1,8-Stellung erfahrungsgemäss nur ein Mol Salzsäure bindet, ergibt sich daraus, dass meine Substanz nur noch ein weiteres Stickstoffatom, und zwar als Aminchlorhydrat, enthält. Wir kommen also zu folgender Formel:



VII

Die Analyse stimmt nur auf diese Formel, da alle Formeln mit vier Stickstoffatomen ganz andere Prozentzahlen ergeben. Es geht also aus dem Gesagten hervor, dass entweder ein Stickstoffatom bei der Reduktion des Farbstoffes abgespalten wurde, oder aber dass der untersuchte Farbstoff nur ein Monoazofarbstoff der Formel VIII war.



VIII $C_6H_4 \cdot SO_3H$

Die Abspaltung von Stickstoffatomen ist in der Naphtalinreihe bei Reduktionen schon öfters beobachtet worden. So ist es bekannt, dass die Reduktion von α-Nitronaphtalin nicht oberhalb 50° ausgeführt werden darf, weil sonst der Stickstoff als Ammoniak abgespalten werden kann. Um diese Möglichkeit zu prüfen, musste der *Friedländer*-Farbstoff analysiert werden, was von *Friedländer* und *Silberstern* seinerzeit nicht geschehen ist.

Es ist in der Tat nicht leicht, den Farbstoff in analysierbare Form zu bringen, weil er aus Wasser nicht genügend rein und nur mikrokrystallin herauskommt; zudem fällt er aus der wässrigen Lösung, trotzdem er in Wasser eher schwerlöslich ist, ohne Salz nicht leicht aus. Mit Alkohol-Wasser konnte auch keine Krystallisation erzielt werden. Es gelang schliesslich, eine kleine Menge Farbstoff in rotvioletten Prismen auf folgende Weise zu erhalten. Einige Gramm Farbstoff, die auf Ton und Wasserbad gut getrocknet worden waren, kochte man längere Zeit am Rückflusskühler mit Alkohol, filtrierte heiss und liess dann in einem offenen Becherglas etwa 8—10 Wochen stehen. Aus der alkoholischen Lösung, die nach dieser Zeit stark eingedunstet war, hatten sich inzwischen am Boden und an den Wänden des Becherglases kleine Krystalldrusen abgeschieden. Der so krystallisierte Farbstoff wurde zur Analyse vorerst an der Luft und dann im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet.

Analyse des Farbstoffes.

Da der Farbstoff mangels Erwärmung beim Trocknen offenbar Wasser enthielt, sind in der folgenden Zusammenstellung verschiedene Wassergehalte berücksichtigt. Der Disazofarbstoff (I) wurde z. B. als 73-proz., der Monoazofarbstoff (VIII) als 82-proz. angeführt. Diese Zahlen stellen je einen Mittelwert dar, der aus den gefundenen Werten für Stickstoff und Schwefel und aus den theoretischen Prozentzahlen der beiden Farbstoffe berechnet wurde.

	Berechnet für: Disazofarbstoff (Formel I) 73-proz. (mit 27% Wasser)	Monoazofarbstoff (Formel VIII) 82-proz. (mit 18% Wasser)	Gefundene Werte:
Stickstoff:	11,86	13,42	12,31%
Schwefel:	8,88	7,68	8,36%

Die Analyse liegt also zwischen beiden Formeln. Das Wichtigste, was aus ihr zu ersehen ist, ist das Atomverhältnis Schwefel zu Stickstoff wie 1:1,39. Der Disazofarbstoff würde verlangen Schwefel zu Stickstoff wie 1:3, der Monoazofarbstoff aber Schwefel zu Stickstoff wie 1:4. Demnach musste also ein Gemenge von Mono- und Disazofarbstoff vorliegen, das 61% der Trockensubstanz an Disazo- und 39% an Monoazofarbstoff enthält. Ferner muss Wasser vorhanden sein, sodass die Trockensubstanz 75,37% (aus Stickstoff berechnet sich 76,36% und aus Schwefel 74,38% Trockensubstanz des Ganzen ausmacht. Für ein solches Produkt berechnet sich:

Stickstoff	12,15%
Schwefel	8,51%

Der Farbstoff ist also ein Gemisch von Disazo- und Monoazofarbstoff, in dem allerdings der Disazofarbstoff bedeutend überwiegt. Bei seiner Darstellung waren die für den Disazofarbstoff berechneten Mengen (+10% Überschuss an Sulfanilsäure) angewandt worden, wobei man noch in Betracht zog, dass die Sulfanilsäure rein, während das technische Naphtylendiamin sicher weniger als 100-proz. war, sodass effektiv ein ziemlicher Überschuss an Sulfanilsäure vorlag. Es müssten also in Zukunft erst die Bedingungen studiert werden, unter denen eine vollständige zweifache Kupplung eintritt. Ferner wäre es günstig, bei künftigen Arbeiten nicht Diazosulfanilsäure zu verwenden, da bei der Reduktion zum Perimidin die gleichzeitig regenerierte Sulfanilsäure nur unter grossen Verlusten an Perimidinchlorhydrat von diesem getrennt werden konnte. Naphtionsäure dürfte wegen ihrer Schwerlöslichkeit viel leichter abzutrennen sein.

Eine andere Methode, die Konstitution des *Friedländer*-Farbstoffes aufzuklären, wäre die reduktive Spaltung und anschliessende Benzoylierung des entstandenen Amins. *Ruggli* und *Merz* hatten schon früher einen derartigen Versuch durchgeführt und ein Benzoylderivat vom Schmelzpunkt 303° erhalten. Wenn dieses vier Benzoyl-Aminogruppen in 1, 4, 5, 8-Stellung enthielte, so müsste dasselbe Produkt auch aus δ-Tetranitronaphtalin durch Reduktion und nachfolgender Benzoylierung zu erhalten sein. Ich reduzierte daher δ-Tetranitronaphtalin mit Zinnchlorür-Salzsäure, krystallisierte das entstehende Zinndoppelsalz um und benzoylierte mit Natronlauge und Benzoylchlorid in Leuchtgasatmosphäre. Das entstehende Benzoylderivat war aber nicht mit dem entsprechenden Produkt aus dem *Friedländer*-Farbstoff identisch.

Im Anschluss an die eben beschriebenen Versuche war es wünschenswert, Tetrasubstitutionsprodukte des Naphtalins mit vier Stickstoffatomen in 1, 4, 5, 8-Stellung etwas näher kennen zu lernen, die zum Vergleich des Reduktionsproduktes aus dem *Friedländer*-Farbstoff und zu dessen eventueller Identifizierung dienen sollten. Von Körpern mit der Gruppe

scheinen bisher nur wenige bekannt zu sein; das δ-Tetranitronaphtalin (V) und das hieraus erhaltene Diperimidin *Dimroth*'s (VI) nebst seinen Derivaten. Ferner ist im Jahre 1895, als die Konstitution des δ-Tetranitronaphtalins noch anders aufgefasst wurde, (1, 2, 5, 8-Derivat), von *Will* eine Reduktion mit Jodwasserstoff[1]) ausgeführt worden, die zum jodwasserstoffsauren Salz eines Tetramins führte.

Auch ich habe zwecks Gewinnung des *Dimroth*'schen Diperimidins einige Portionen δ-Tetranitronaphtalin (1, 4, 5, 8-Derivat) nach der Vorschrift von *Will*[2]) durch Nitrieren von 1,5-Dinitronaphtalin in einem Gemisch von rauchender Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,88 und rauchender Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,515 dargestellt. Dabei muss man aber zunächst das Ausgangsmaterial reines 1,5-Dinitronaphtalin, aus den technischen Nitrierungsgemischen, die mir von der Gesellschaft für chemische Industrie Basel in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt wurden, durch fraktionierte Krystallisation isolieren. Weiter erhielt ich aus 20 g 1,5-Dinitronaphtalin nur 10,5 g δ-Tetranitronaphtalin. 1,8-Dinitronaphtalin gibt hingegen bei der weiteren Nitrierung β-Tetranitronaphtalin (1, 3, 6, 8-Derivat). Daher darf nur ganz reines 1,5-Dinitronaphtalin verwendet werden.

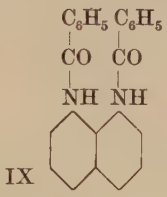
Da die vorhandenen Nitrogruppen in den Dinitronaphtalinen von sich aus nach der Metastellung dirigieren, und nur die Nebenvalenzen der Alphastellung die Bildung von 1, 4, 5, 8-Derivaten ermöglichen, liegt bei der Tetranitrierung eine Konkurrenz zweier Einflüsse vor. Ich überlegte daher die Frage, ob es nicht möglich wäre, unter Benützung von 1,8-Naphtylendiamin auf besserem Wege zu 1, 4, 5, 8-Stickstoffderivaten zu gelangen, weil die Paradirigierung seitens der 1,8-Aminogruppen eine sichere Gewähr für die Besetzung der 4,5-Stellung geben müsste. Die folgenden Versuche beschäftigen sich daher mit Substitutionsreaktionen des 1,8-Naphtylendiamins.

[1]) *Will*, B. **28**, 2234.
[2]) *Will*, B. **28**, 369.

Vom 1,8-Naphtylendiamin sind zahlreiche Periringschlüsse ausgeführt[1]) worden, sonst aber wenig bekannt. Dies beruht auf der leichten Verharzung dieser empfindlichen Substanz, die bei vielen Versuchen auch im hiesigen Institut beobachtet wurde. Erst durch den Periringsschluss scheint ein stabiles System zu entstehen.

Nitrierung.

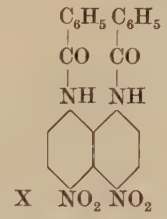
Da eine Nitrierung der freien Base wegen ihrer Empfindlichkeit nicht in Frage kam, wurde zu den folgenden Versuchen ihr Dibenzoylderivat der Formel IX



IX

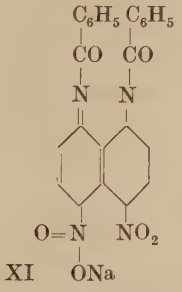
verwendet.

Die Nitrierung wurde ähnlich ausgeführt, wie die des Benzanilids[2]). Während dort sowohl die Para- als auch die Ortho-Verbindung entsteht, wurde in meinem Fall ein einheitliches Dinitroprodukt vom Smp. 255° erhalten, dem ohne Zweifel eine Parastruktur, entsprechend der Formel X



X

zukommt. Die Verbindung ist als solche schwerlöslich, löst sich aber spielend in Alkohol und sogar in Wasser, wenn Natronlauge zugesetzt wird, mit tief kirschroter Farbe. Es entsteht offenbar ein Isonitrosalz der Formel

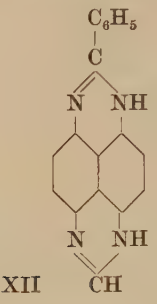


XI

Auf die weiteren Umsetzungen der Isonitroverbindung komme ich später zurück.

[1]) *Sachs*, A. **365**, 66. [2]) *H. Hübner*, A. **208**, 293.

Verschiedene Reduktionsversuche, welche zum 1,8-Dibenzoyl-1, 4, 5, 8-Tetraminonaphtalin führen sollten, ergaben kein positives Resultat, da keine krystallisierte Substanz, sondern nur zähe, undeffinierbare Schmieren erhalten wurden. Ich versuchte z. B. die Reduktion mit Zinnchlorür in Eisessig-Salzsäure, mit Zinkstaub und Salzsäure, ferner mit Hydrosulfit in alkalischer Lösung in Stickstoffatmosphäre; die Versuche verliefen jedoch alle negativ. Nur ein Reduktionsversuch ergab eine brauchbare Substanz, die Reduktion mit Zinnchlorür in Ameisensäure-Chlorwasserstoff. Es entstand dabei ein neues Perimidin der Formel



XII

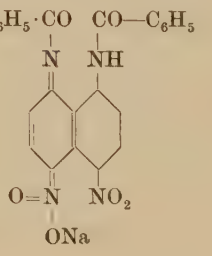
Verseifungsversuche mit 1,8-Bis-benzoylamino-4,5-dinitronaphtalin.

a) Versuche mit Schwefelsäure:

Die Substanz löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit brauner Farbe, wird aber beim Stehen in der Kälte nicht verseift, wenigstens wurde auch nach 24-stündiger Einwirkung durch Wasserzusatz nur Ausgangsmaterial gefällt. Einstündiges Erwärmen mit Schwefelsäure auf 90° gab reichliche Abspaltung von Benzoesäure, doch war der übrige Teil anscheinend zersetzt worden.

b) Alkalische Verseifung:

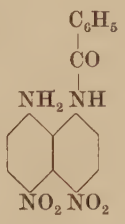
Versetzt man die Suspension der Substanz in Alkohol, worin sie schwerlöslich, d. h. in der Kälte kaum löslich ist, mit Natronlauge, so löst sie sich mit neutraler Reaktion und tiefroter Farbe auf. Offenbar handelt es sich hier um das schon erwähnte Isonitrosalz (Formel XI), indem primär eine Salzbildung stattfindet unter Übergang in die farbige chinoide Isonitroform



Sekundär tritt dann eine partielle Verseifung ein, die je nach den Bedingungen zu verschiedenen Produkten führt, die durch Säuren grösstenteils ausgefällt werden.

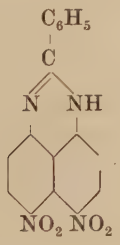
Es wurden etwa 20 Versuche, teils in der Kälte, teils unter mehrstündigem Kochen ausgeführt, die in den meisten Fällen neben unverändertem Ausgangsmaterial Gemische verschiedener roter bis rotbrauner, krystallisierter Substanzen ergaben. Da die verschiedenen Produkte in Farbe, Löslichkeit und Zersetzungspunkt einander ziemlich ähnlich waren, war zur Trennung und Reinigung oftmaliges Umkrystallisieren erforderlich; die Ausbeute an einheitlichen Substanzen war daher klein. Trotzdem kann auf Grund von Analysen und Eigenschaften der Reaktionsverlauf angegeben werden.

Nach dem Ansäuren konnte in allen Versuchen eine Abspaltung von Benzoesäure nachgewiesen werden, auch in der Kälte, und zwar wird unter unseren Versuchsbedingungen zunächst nur ein Mol Benzoesäure abgespalten. Die Analysen verschiedener Produkte (rote Nädelchen vom Zersetzungspunkt ca. 210 (Braunfärbung) bis 225° (Schwarzfärbung) deuten daher auf die Formel



XIII

oder die um 1 Mol Wasser ärmere Formel

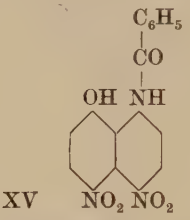


XIV

eines Dinitro-phenyl-perimidins hin. Wahrscheinlicher ist die letztere Formel, da Substanzen des ersteren Typus beim Umkrystallisieren meist in Perimidine übergehen[1]). Jedenfalls steht analytisch fest, dass nach Abspaltung einer Molekel Benzoesäure zunächst noch alle vier Stickstoffatome erhalten bleiben.

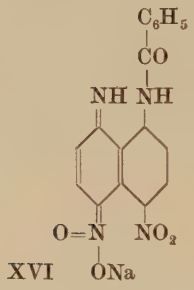
[1]) *H. Hübner*, A. **208**, 324.

Weiterhin wurden rotbraune Nadeln vom Zersetzungspunkt ca. 230° isoliert, die nur noch drei Stickstoffatome enthalten, und deren Analyse annähernd auf die Formel

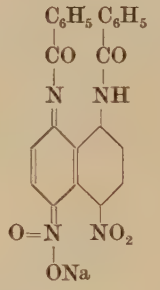


XV

stimmt. Der Ersatz der Aminogruppe durch Hydroxyl ist offenbar in der roten chinoiden Substanz durch Verseifung eines Chinonimins oder noch wahrscheinlicher durch direkte Hydrolyse des Isonitrokörpers:

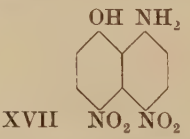


XVI



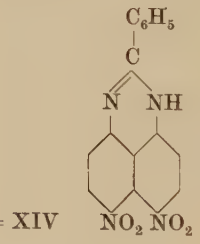
unter Abspaltung von Benzamid vor sich gegangen.

Ein freies Dinitro-diamin wurde nicht erhalten, da keines der Produkte mit Aceton kondensierbar war. Bei einem Versuch unter 24-stündiger Einwirkung von Natronlauge bei Zimmertemperatur wurde ein rotes Produkt vom scharfen Smp. 232° erhalten, das nach seinem Stickstoffgehalt (gef. 17,09%) die Formel



XVII

haben könnte (ber. 16,87%), doch läge auch die Formel

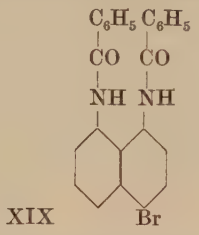


XVIII = XIV

mit 16,77% (ber.) ziemlich nahe.

Bromierung.

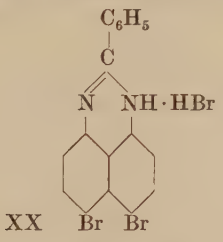
Es wurde auch die Bromierung des 1,8-Dibenzoyl-naphtylendiamins untersucht. Durch kaltes Schütteln der Substanz mit Eisessig und Brom, oder besser durch Kochen mit Brom in Chloroform, wurde ein farbloses Monobromderivat vom Smp. 253° erhalten, obwohl die für Eintritt von zwei atomen Brom berechnete Menge angewandt worden ist. Das Monobromderivat hat die Formel



XIX

Aus den Mutterlaugen des Monobromderivates krystallisierte eine gelbe Substanz, die auf zwei Atome Stickstoff 2,8 Atome Brom enthält.

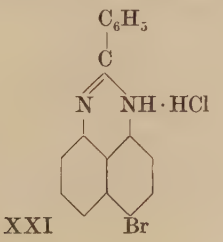
Durch Bromierung des Monobrom-dibenzoylamino-naphtalins versuchte man zu einem Dibromkörper zu kommen. Durch Erwärmen der Substanz mit Brom und einer Spur Jod in Tetrachloräthan erhielt man unter Bromwasserstoffentwicklung einen neuen, orangefarbenen Körper vom Smp. 217°, dessen Bromgehalt auf das bromwasserstoffsaure Salz des Dibrom-phenyl-perimidin



XX

stimmt.

Ein Versuch zur Verseifung des Monobrom-dibenzoylaminonaphtalins mit Chlorwasserstoff in Eisessig führte zu einer Substanz, die nicht unterhalb 300° schmolz. Da ein Teil des Halogen Ionenreaktion gab, liegt offenbar das salzsaure Salz eines Monobromphenylperimidins vor, was mit der Gesamtanalyse übereinstimmt.



XXI

Über Tetranitronaphtaline.

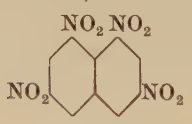
Im Anhang an die Versuche mit Tetranitronaphtalin sei kurz die Chemie der isomeren Tetranitroverbindungen rekapituliert, die erst vor kurzem von *Dimroth* völlig geklärt worden ist.

Im Jahre 1872 erhielt der portugiesische Forscher *A. de Aguiar*[1]) durch Nitrieren der beiden isomeren α-(= 1,5) und β-(= 1,8-)Dinitronaphtaline zwei isomere Tetranitronaphtaline. Ihre Darstellung gelang ihm durch fortgesetztes Kochen der reinen Dinitroprodukte mit rauchender Salpetersäure. Aus α-Dinitronaphtalin erhielt er das von ihm als α-Tetranitronaphtalin bezeichnete Produkt vom Smp. 259°, aus β-Dinitronaphtalin das β-Tetranitronaphtalin vom Smp. 200°, das *Aguiar* schon im Jahre 1865 durch Nitrieren von β-Trinitronaphtalin mit rauchender Salpetersäure im Bombenrohr erhalten hatte[2]).

F. Beilstein und *A. Kuhlberg*[3]) wiederholten im folgenden Jahre die Versuche *Aguiars* und fanden, dass das α-Tetranitronaphtalin sehr leicht erhalten wird, wenn man auf α-Dinitronaphtalin die zehnfache Menge eines Gemisches gleicher Teile rauchender Schwefel- und rauchender Salpetersäure einwirken lässt.

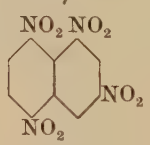
Fussend auf die Versuche dieser beiden Forscher hat dann *Will* im Jahre 1895[4]) weitere Untersuchungen in dieser Richtung angestellt. Er nitrierte nach den Angaben von *Beilstein* und *Kuhlberg* α-Dinitronaphtalin, kam aber zu einem ganz andern Resultat als jene. Er erhielt wohl ein Produkt, dessen Analyse einem Tetranitronaphtalin entsprach, aber eingehende Untersuchungen zeigten dann, dass nicht ein einheitliches Produkt, sondern ein Gemisch gleicher Teile zweier isomerer Tetranitronaphtaline vorlag. *Will* bezeichnete die beiden Derivate als γ- und δ-Tetranitronaphtaline. Eine Trennung der beiden Isomeren gelang ihm mit Hilfe von Aceton. Während das γ-Tetranitronaphtalin schon in der Kälte ziemlich löslich ist in Aceton, löst sich das δ-Tetranitronaphtalin nur sehr schwer darin. *Will* schrieb den Tetranitronaphtalinen folgende Konstitution zu:

β-



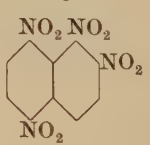
1,3,6,8-

γ-



1,3,5,8-

δ-

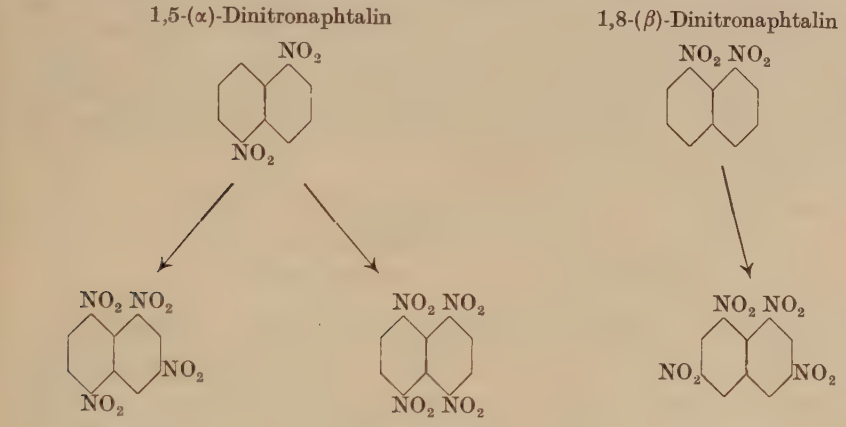


1,2,5,8-

[1]) *A. de Aguiar*, B. **5**, 374.
[2]) *A. de Aguiar*, Bull. soc. chim. **3**, 261.
[3]) *F. Beilstein* und *A. Kulberg*, A. **169**, 99.
[4]) *Will*, B. **28**, 367.

Im Jahre 1925 hat aber *Dimroth*[1]) gezeigt, dass das δ-Tetranitronaphtalin von *Will* nicht die 1, 2, 5, 8-, sondern die 1, 4, 5, 8-Verbindung darstellt.

Zusammenfassend können wir also sagen, dass die Nitrierung der beiden isomeren Dinitronaphtaline drei verschiedene Tetrafunktionen liefert, wie aus folgendem Schema ersichtlich ist:



Experimenteller Teil.

Darstellung des Friedländer-Farbstoffes.

Durch Kupplung von diazotierter Sulfanilsäure (2 Mol) mit 1,8-Naphtylendiamin in salzsaurer Lösung erhält man den sogenannten *Friedländer*-Farbstoff. Zu seiner Darstellung wird am besten wie folgt verfahren:

1. Diazotierung.

9,25 g (etwas mehr als 4/100 Mol) sulfanilsaures Natrium werden in 120 cm³ Wasser gelöst und kalt mit 12,5 cm³ konzentrierter Salzsäure die Sulfanilsäure gefällt. Dazu gibt man dann 2,85 g Natriumnitrit in gelöster Form.

2. Kupplungslösung.

3,2 g (2/100 Mol) 1,8-Naphtylendiamin werden in 100 cm³ Alkohol kalt gelöst. Auf Zusatz von 5 cm³ konzentrierter Salzsäure (berechnet 4,88 cm³) fällt das Chlorhydrat hell feinpulvrig aus. Dabei soll die Temperatur etwa 10° betragen; eine zu starke Kühlung bewirkt Abscheidung von 1,8-Naphtylendiamin-chlorhydrat.

[1]) *Dimroth* und *Ruck*, A. **446**, 123.

3. Kupplung.

Die Kupplungslösung wird in Eiswasser gesetzt und mechanisch gerührt, wobei die Diazolösung ziemlich rasch zugegeben wird. Die Temperatur soll 3—4° nicht übersteigen. Dann setzt man zur vollständigen Kupplung unter weiterem Rühren eine kalte, konzentrierte wässrige Lösung von 30 g Natriumacetat zu. Es wird noch eine Stunde weiter gerührt und über Nacht absetzen gelassen, am andern Tag abgesaugt. Die Ausbeute beträgt ca. 90—95% der Theorie. (Diese Angabe bezieht sich auf ein Rohprodukt, das längere Zeit auf Ton getrocknet war, wohl aber noch etwas Salz enthielt). Zur Reinigung kann man den auf Ton getrockneten Farbstoff aus heissem Alkohol umkrystallisieren.

0,1356 g Subst. gaben 14,80 cm³ N, entspricht 12,31% N
bei 15° und 737 mm
0,2110 g Subst. gaben 0,1357 g $BaSO_4$, entspricht 8,36% N
(Diskussion der Analyse im theoretischen Teil).

Reduktion des Friedländer-Farbstoffes mit Salzsäure-Zinnchlorür.

Die Farbstoffpaste, die aus 2/100 Mol 1,8-Naphtylendiamin dargestellt ist, wird mit 100 cm³ konzentrierter Salzsäure angeteigt und unter Rühren mit einer Lösung von 20 g Zinnchlorür in 25 cm³ konzentrierter Salzsäure versetzt. Dabei tritt unter mässiger Selbsterwärmung Aufhellung der tief-violett-schwarzen Lösung ein. Zur vollständigen Reduktion wird noch kurze Zeit auf 100° (Thermometer in der Lösung) erhitzt und dann erkalten gelassen. So erhält man 9 g rohes Zinndoppelsalz des Reduktionsproduktes. Zu seiner Reinigung erwies es sich als vorteilhaft, das Zinndoppelsalz in 80 cm³ ca. 2-proz. Salzsäure zu lösen, die entstandene Lösung zum Sieden zu erhitzen und nach dem Filtrieren mit siedend heisser, konzentrierter Salzsäure bis zur beginnenden Trübung zu versetzen. Beim Erkalten krystallisiert das Zinndoppelsalz in hellbraunen Krystallen.

Gesättigte, wässrige Pikrinsäurelösung fällt aus der wässrigen Lösung dieses Zinndoppelsalzes die organische Substanz als Pikrat. Dieses kann aus wenig Wasser umkrystallisiert werden und bildet schöne, braungelbe Nädelchen. Die Substanz zeigt keinen eigentlichen Schmelzpunkt, beginnt jedoch oberhalb 200° sich zu zersetzen.

Benzoylierung des Pikrates.

0,5 g Pikrat werden in eine Stöpselflasche von 50 cm³ Inhalt gebracht; dazu gibt man etwas Eis und verdrängt die Luft durch Leuchtgas. Dann werden rasch 2 cm³ Benzoylchlorid und 5 cm³ 10-proz. Natronlauge zugegeben, kurz geschüttelt und unter Eis einige Zeit sich selbst überlassen. Man erhält nach dem Absaugen und Trocknen auf Ton 2—2,5 g hellgelbes, feinpulvriges Rohprodukt.

Dieses löst sich in Aceton, Alkohol, Alkohol-Wasser, Chloroform, Essigester, Tetrachlorkohlenstoff. Aus Eisessig umkrystallisiert schmilzt die Substanz bei 120°. Die Ausbeute war aber so gering, dass es zur Untersuchung nicht ausreichte.

Kondensation des Zinndoppelsalzes mit Ameisensäure zum Diperimidin.

1 g Zinndoppelsalz wurde mit der 30-fachen Menge 90-proz. Ameisensäure übergossen und eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten trat keine Krystallisation ein. Ein Versuch, die Lösung mit Schwefelwasserstoff zu entzinnen blieb erfolglos, da kein Zinnsulfid ausgefällt werden konnte. Es konnte daher keine weitere Substanz isoliert werden.

Reduktion des Friedländer-Farbstoffes mit Zinnchlorür-Chlorwasserstoff in ameisensaurer Lösung.

25 g gut getrockneter *Friedländer*-Farbstoff werden fein pulverisiert[1]) in einen Rundkolben gebracht, mit der 8 bis 10fachen Menge 90-proz. Ameisensäure, in der die doppelte Menge krystallisierten Zinnchlorürs durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff gelöst ist, übergossen. Dann wird erwärmt, wobei man die Temperatur bis zum Sieden steigen lässt. Dabei tritt völlige Lösung ein, und die Lösungsfarbe geht vom anfänglichen tiefen Rotviolett immer mehr nach Braun über. Allmählich beginnt die Ausscheidung eines Zinndoppelsalzes in Form eines braunen Niederschlages, der bei vollständiger[2]) Reduktion quantitativ ausfällt. Nach dem Erkalten wird filtriert und das rohe Zinndoppelsalz auf Ton getrocknet. Die Ausbeute beträgt ca. 20 g. Diese übergiesst man zur Reinigung mit 150 cm³ heissen Wassers, erwärmt kurz und filtriert. Der Rückstand besteht aus Schlamm und wenig Sulfanilsäure. Beim Erkalten krystallisieren aus dem Filtrat 2,5 g Sulfanilsäure in farblosen Nädelchen. Von dieser wird abfiltriert und das Filtrat mit Chlorwasserstoff gesättigt, wobei das Zinndoppelsalz in krystallisierter Form ausfällt. Man erhält auf diese Weise 8 g ziemlich reines Zinndoppelsalz.

Zur Entzinnung werden diese 8 g in 100 cm³ kochendem Wasser gelöst, mit 5 cm³ konzentrierter Salzsäure und einer Spur Zinnchlorür versetzt; dann leitet man in der Siedehitze Schwefelwasserstoff ein bis zur völligen Sättigung. Nach dem Erkalten wird der Schwefelwasserstoffniederschlag nach vollendeter Filtration gut mit warmem Wasser ausgewaschen, und das Waschwasser mit dem

[1]) Der Farbstoff wurde mehrere Tage auf Ton getrocknet, um eine Verdünnung der Ameisensäure mit Wasser zu vermeiden.

[2]) Die Lösung muss etwa eine Stunde richtig kochen. Bei Wegnahme der Flamme soll sich das Zinndoppelsalz rasch absetzen und die überstehende Lösung ziemlich hell sein.

Filtrat vereinigt. Zur quantitativen Entzinnung muss wiederholt Schwefelwasserstoff eingeleitet werden.

Das so entzinnte Filtrat wird im Vakuum auf einen Viertel bis einen Fünftel seines Volumens eingeengt. Es krystallisieren dann schöne olivestichige Blättchen, die abgesaugt und getrocknet etwas über 4 g wiegen. Die erhaltene Substanz enthält noch wenig Sulfanilsäure. Diese entfernt man am besten durch Lösen des Rohproduktes in 30 cm^3 heissen Wassers und unmittelbar nachfolgender Kühlung. Dabei krystallisiert die Sulfanilsäure in farblosen Nädelchen, von welchen abfiltriert wird. Das Filtrat erhitzt man bis zum beginnenden Sieden, versetzt mit 6 cm^3 konzentrierter Salzsäure und stellt in Eiskühlung. Es krystallisieren 3,8 g reines Reduktionsprodukt in gelben, olivestichigen Blättchen. Zur Analyse wurde die Substanz ein weiteres Mal auf die eben beschriebene Weise umkrystallisiert.

4,515 mg Subst. gaben 8,170 mg CO_2, entsprechend 49,35% C
4,515 mg Subst. gaben 1,590 mg H_2O, entsprechend 3,94% H
0,2217 g Subst. gaben 31,30 cm^3 N, entsprechend 15,96% N
bei 14° und 735 mm
0,2625 mg Subst. gaben 36,90 cm^3 N, entsprechend 15,94% N
bei 13° und 733 mm
21,12 mg Subst. gaben 23,21 mg AgCl, entsprechend 27,25% Cl
(Diskussion der Analyse im theoretischen Teil).

Reaktionen.

Die wässrige Lösung des Reduktionsproduktes färbt sich auf Zusatz von Ferrichloridlösung erst schmutzigviolett, um aber alsbald in ein tiefes Blau überzugehen.

Silbernitratlösung gibt anfänglich schönes Krystallmoire, das aber gleich in einen grauen, amorphen Niederschlag übergeht.

Ammoniak und verdünntes Alkali erzeugen eine amorphe, grünliche Fällung.

Reaktion mit Paratoluolsulfochlorid.

9,5 g dieses Reduktionsproduktes wurden in eine erkaltete Lösung von 1 g Paratoluolsulfochlorid in 10 cm^3 Pyridin eingetragen. Es entstand eine braune Lösung, wobei eine kleine Temperatursteigerung beobachtet wurde. Die Aufarbeitung ergab nur Schmieren, ohne dass eine krystallisierte Substanz hätte isoliert werden können.

Benzoylierung.

0,5 g des Reduktionsproduktes löste man in 10 cm^3 Wasser, brachte die Lösung in eine kleine Stöpselflasche, gab wenig Eis und 2 cm^3 Benzoylchlorid zu. Unter gutem Schütteln versetzte man mit 25 cm^3 10-proz. Natronlauge, wobei sich ein grünlicher Niederschlag bildete, der aber trotz Eiskühlung alsbald verharzte.

Nach einer halben Stunde goss man in Eiswasser und liess über Nacht stehen. Das abgeschiedene harzige Öl wurde durch das Stehen fest. Die auf Ton getrocknete Substanz, 1,1 g, konnte aus keinem Lösungsmittel krystallisiert erhalten werden.

Isolierung der freien Base.

0,5 g des Reduktionsproduktes wurden in 5 cm^3 Wasser gelöst. Dazu liess man von einer 10-proz. wässriger Natriumbikarbonatlösung solange zutropfen, bis keine CO_2-Entwicklung mehr beobachtet wurde. Bei Berührung mit der Hand beim Durchschütteln bildete sich an der Berührungsfläche auf der Haut ein schwarzer Fleck von einem Anilinschwarz-ähnlichen Oxydationsprodukt. Die Lösung wurde im Reagenzglas mit Leuchtgas überschichtet und gut verkorkt zwei bis drei Stunden in Eiskühlung stehen gelassen, wobei Krystallisation eintrat. Bald färbte sich die obere Schicht infolge Oxydation blauschwarz. Die schön farblos krystallisierte Substanz konnte nicht gewonnen werden, da sogar beim Filtrieren unter Leuchtgasstrom sofortige Oxydation eintrat und auf dem Filter nur eine schwarze Masse zurückblieb.

Darstellung von 1, 4, 5, 8- oder δ-Tetranitronaphtalin[1]) [2]).

250 g gepulvertes technisches Gemisch von 1,5- und 1,8-Dinitronaphtalin werden mit 250—280 cm^3 Aceton im Soxleth extrahiert. Dabei geht zuerst das 1,8-Dinitronaphtalin in Lösung. Nach einer Stunde zeigt eine dem Rückstand entnommene Probe den Smp. 195°. Nach einer weiteren halben Stunde schmilzt der Rückstand bei 205°; man extrahiert noch eine halbe Stunde weiter, insgesamt also zwei Stunden, wobei der Schmelzpunkt auf 212° steigt, dann unterbricht man die Extraktion und trocknet den Rückstand auf dem Wasserbad. Die erhaltene Rohausbeute an 1,5-Dinitronaphtalin beträgt 60—65 g, also ca. 25—30% des Ausgangsmaterials. Aus Toluol wiederholt umkrystallisiert weist das reine 1,5-Dinitronaphtalin einen konstanten Schmelzpunkt von 214° auf.

Nitrierung von 1,5-Dinitronaphtalin.

Das so erhaltene 1,5-Dinitronaphtalin wird nitriert mit Nitriersäure bestehend aus schwach rauchender Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,88, dargestellt durch Mischen von 200 g gewöhnlich konzentrierter Schwefelsäure und 130 g 60-proz. Oleum, und Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,515, dargestellt durch Mischen von rauchender Salpetersäure mit wenig gewöhnlich konzentrierter Salpetersäure.

---

[1]) *Will*, B. **28**, 369.
[2]) *Gassmann*, B. **29**, 1244.

20 g 1,5-Dinitronaphtalin werden in die 8 bis 10fache Menge Nitriersäure, bestehend aus gleichen Gewichtsteilen Schwefelsäure d = 1,88 und Salpetersäure d = 1,515, die mit Eis gekühlt ist, spatelweise unter Umschwenken eingetragen. Ist alles eingetragen, wird noch etwa eine Stunde lang stehen gelassen und dann, zur vollständigen Nitrierung auf dem Wasserbad erwärmt. Setzt man zu früh aufs Wasserbad, so tritt eine zu heftige Reaktion ein, die zum Überschäumen führt. Es wird über Nacht stehen gelassen, am andern Tag in Eiswasser gegossen, gut mit Wasser ausgewaschen und abgesaugt. So erhält man nach dem Trocknen 10,5 g rohes Tetranitronaphtalin; am besten wird es dann aus rauchender Salpetersäure umkrystallisiert, wobei 8,5 g reines Produkt erhalten werden.

Ein Versuch, 1,5-Dinitronaphtalin mit Kaliumnitrat und konzentrierter Schwefelsäure zu nitrieren, ergab wesentlich schlechtere Ausbeuten. 2,2 g 1,5-Dinitronaphtalin (= 1/100 Mol) wurden mit 5 g Kaliumnitrat und 40 cm³ konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbad während 40 Minuten erwärmt; man erhielt nur 0,35 g δ-Tetranitronaphtalin.

Reduktion des δ-Tetranitronaphtalin[1]).

2 g Tetranitronaphtalin werden mit einer Lösung von 24 g Zinnchlorür kryst. in 30 cm³ Salzsäure gelöst, dann wird bis auf 80° erwärmt; die Temperatur steigt alsbald ohne weiteres Erwärmen infolge der spontan eintretenden Reaktion auf 108—110°. Hier erreicht die Reaktion ihr Maximum, die Temperatur fällt wieder. Es wird noch kurz auf 110° bis zur völligen Reduktion erwärmt. Beim Erkalten krystallisiert das Zinndoppelsalz, das mit Salzsäuregas vollständig gefällt wird. So werden nach dem Absaugen etwa 4 g noch wenig feuchtes Rohzinndoppelsalz erhalten. Zu seiner Reinigung löst man es in 15 cm³ Wasser und leitet unter Eiskühlung Salzsäuregas ein, wobei das Zinndoppelsalz rein und in fein krystallisierter Form ausfällt. Die Ausbeute beträgt ca. 3 g.

Darstellung des Benzoylderivates des Tetramins.

1 g umkrystallisiertes Zinndoppelsalz wird in ein Stöpselfläschchen gegeben, mit 15 g Eis und wenig Eiswasser versetzt und mit Leuchtgas überschichtet. Dazu gibt man 15 cm³ 20-proz. Natronlauge, dann unter Leuchtgasstrom 2,5 cm³ Benzoylchlorid, schüttelt gut durch und setzt in Eiskühlung. Nach einigem Stehen wird das gelbe, feinkörnige Rohprodukt abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Die Ausbeute beträgt 0,5—0,6 g. Das Rohprodukt wird mit Aceton verrieben, um es von Schmieren zu befreien und der Rückstand aus wenig Nitrobenzol umkrystallisiert.

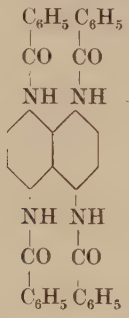
[1]) *Will*, B. **28**, 2234.

Das erhaltene Produkt zeigt den Smp. 280°, färbt sich aber schon bei 250° dunkel.

4,760 mg Subst. gaben 0,3141 cm³ N bei 18° und 712 mm

$C_{38}H_{28}O_4N_4$ entspricht 7,25% N

berechnet 9,27% N



Die Substanz war demnach noch nicht rein.

Darstellung des Dimroth'schen Diperimidin[1]).

2 g durch Umlösen aus rauchender Salpetersäure fein verteiltes und dann getrocknetes δ-Tetranitronaphtalin werden mit 80 cm³ 80-proz. Ameisensäure, in welcher man vorher 20 g Zinnchlorür durch Einleiten von Chlorwasserstoff gelöst hatte, gelinde erwärmt, dann gekocht, bis die Farbe des Niederschlages schokoladebraun geworden ist. Das Zinndoppelsalz wird mit Schwefelwasserstoff entzinnt, heiss abfiltriert und das Zinnsulfit mehrfach mit warmem Wasser ausgewaschen. Aus dem, im Vakuum eingeengten Filtrat krystallisiert das Chlorhydrat des Diperimidins in grossen braunroten Nadeln aus (1 g).

Benzoylierung des 1,8-Naphtylendiamins.

20 g 1,8-Naphtylendiamin werden in 60 cm³ Pyridin gelöst und in einen Stutzen gebracht. Unter guter Eiskühlung und mechanischem Rühren werden 320 cm³ 10-proz. Natronlauge zugegeben. Dann lässt man ziemlich rasch 50 cm³ Benzoylchlorid zutropfen, immer unter guter Eiskühlung. Es fällt ein brauner Niederschlag aus; man rührt noch etwa 10—15 Minuten weiter, wobei zum Schluss mit 10-proz. Salzsäure versetzt wird bis zur schmalen Reaktion auf rotes Lakmuspapier (auf Kongopapier darf noch keine saure Reaktion erhalten werden). Dann saugt man scharf ab, verreibt zwei bis dreimal mit Alkohol auf dem Wasserbad, filtriert und trocknet auf dem Wasserbad. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt ca. 30 g, vom Smp. 300—305°, diejenige an reinem Produkt 25 g. Das gewonnene 1,8-Dibenzoyl-naphtylendiamin schmilzt bei 312°, stimmt also mit den Angaben der Literatur[2]) überein.

[1]) *Dimroth* und *Roos*, A. **456**, 184. [2]) B. **39**, III, 3027.

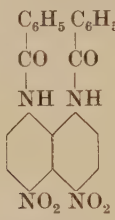
Nitrierung des 1,8-Dibentoyl-naphtylendiamin[1]).

Man trägt spatelweise, langsam und unter gutem Rühren 15 g 1,8-Dibenzoyl-naphtylendiamin in 100 cm³ Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,45, die durch Eiswasser auf 2—5° gekühlt ist, ein und lässt dann zur Beendigung der Reaktion noch eine bis anderthalb Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Nachher giesst man in viel Eiswasser, wobei das Nitrierungsprodukt in hellgelben Flocken ausfällt. Dieses wird scharf abgesaugt, gut mit Wasser ausgewaschen und wiederholt auf dem Wasserbad mit Alkohol verrieben, filtriert und auf dem Wasserbad getrocknet. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 15—17 g; man krystallisiert am besten aus Nitrobenzol oder Pyridin um. Das reine Produkt, das 4,5-Dinitro-1,8-Dibenzoylamino-Naphtalin, zeigt den Smp. 255°.

0,1389 g Subst. gaben 15,00 cm³ N bei 15° und 741 mm

$C_{24}H_{16}O_6N_4$ entspricht 12,26% N

berechnet 12,28% N



Reduktionsversuche mit 4,5-Dinitro-1,8-Dibenzoyl-amino-naphtalin.

Nachdem Vorversuche zur Reduktion von Dinitrodibenzoyl-amino-naphtalin mit Zinkstaub und Essigsäure oder Salzsäure keine verwendbaren Resultate gaben, da nur schmierige, nicht krystallisierbare Substanzen erhalten wurden, versuchte ich die Reduktion mit Zinnchlorür in Eisessig-Salzsäure.

4 g 4,5-Dinitro-1,8-Dibenzoyl-amino-naphtalin wurden mit 80 cm³ einer Lösung von Zinnchlorür in Eisessig-Salzsäure, die ein Gramm atomreduzierender Wasserstoff in 357 cm³ enthielt, versetzt. Dabei konnte eine Temperatursteigerung bis auf 60° beobachtet werden; die Substanz ging mit dunkelbrauner Farbe fast ganz in Lösung. Als die Temperatur wieder gesunken war und sich aus der Lösung eine dicke Gallerte abgeschieden hatte, erhitzte man noch kurz auf 100° und liess erkalten. Nach einigem Stehen war ein braunes Zinndoppelsalz ausgefallen, das filtriert und auf Ton getrocknet wurde (4,5 g).

Es gelang nicht, aus dem Zinndoppelsalz durch Behandeln mit Alkali die freie Base, noch ihr Benzoylderivat darzustellen, da in beiden Fällen nur Schmieren isoliert werden konnten. In

[1]) cfr. A. **208**, 293.

feuchtem Zustand verschmiert das Zinndoppelsalz teilweise schon beim blossen Stehen an der Luft.

Durch Entzinnen mit Schwefelwasserstoff und nachherigem Eindampfen des Filtrates im Vakuum konnten Spuren einer krystallisierten Substanz gewonnen werden, die aber zu einer Untersuchung nicht ausreichten.

Reduktion mit Hydrosulfit in alkalischer Lösung[1]).

1,2 g (1/400 Mol) 4,5-Dinitro-1,8-Dibenzoyl-amino-naphtalin wurden zusammen mit 7 g Hydrosulfit in einen *Erlenmeyer* gebracht, in diesem die Luft durch Stickstoff verdrängt und 30 cm³ 10-proz. Natronlauge zugegeben. Dann wurde unter fortwährendem Einleiten eines schnellen Stickstoffstromes eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Es trat alsbald tiefrote Lösung ein und nach kurzer Zeit scheidete sich eine schmierige, harzige schwarze Masse ab. Nach Verlauf der halben Stunde wurde mit 10-proz. Natronlauge etwas verdünnt und in Eis gekühlt.

Eine Probe der schwarzen Schmiere wurde auf Ton schön pulvrig, konnte aber aus keinem Lösungsmittel umkrystallisiert werden.

Es wurde ferner versucht, die Substanz mit 90-proz. Ameisensäure in der Hitze in ein Perimidin überzuführen. Es gelang jedoch nicht, ein einheitliches, reines Produkt zu isolieren.

Mit der restierenden Substanz versuchte man ein Benzoylderivat zu gewinnen. Zu diesem Zwecke brachte man zu der im *Erlenmeyer* befindlichen Schmiere 20 cm³ Pyridin und 10 cm³ Benzoylchlorid und kühlte mit Eis. Nach gutem Durchschütteln wurde die überstehende Lösung abdekantiert, das schmierige schwarze Reaktionsprodukt mit Alkohol verrieben, um entstandenes Benzoesäureanhydrid wegzulösen. Nach dem Absaugen blieb ein schwarzes, pulvriges Produkt zurück, das aber beim Versuch es umzukrystallisieren mit sämtlichen Lösungsmitteln verschmierte.

Nur ein Reduktionsversuch ergab eine schön krystallisierte Substanz, die

Reduktion mit Zinnchlorür in Chlorwasserstoff-Ameisensäure.

18 g reines krystallisiertes Zinnchlorür wurden durch Einleiten von Chlorwasserstoff bis zur Sättigung in 80 cm³ 90-proz. Ameisensäure gelöst und dazu 5 g 4,5-Dinitro-1,8-Dibenzoyl-amino-naphtalin gegeben. Es wurde eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, dann kurz auf 100° erhitzt und erkalten gelassen. Dabei entstand ein schöner brauner Niederschlag eines Zinndoppelsalzes, der abgenutscht und auf Ton getrocknet wurde. Das pulvrige Rohprodukt wurde in 100 cm³ heissen Wassers gelöst und filtriert, die Lösung

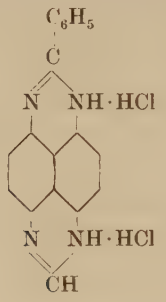
[1]) *Heller und Kretzschmann*, B. **54**, 1098.

siedend heiss mit Schwefelwasserstoff entzinnt. Aus dem Filtrat des Schwefelwasserstoffniederschlages konnte durch Eindampfen im Vakuum eine Substanz in geringen Mengen erhalten werden, die sich leicht in Wasser löst, auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure aber wieder ausfällt. Sie wurde wiederholt auf diese Art gereinigt und so in feinen, farblosen Nädelchen erhalten, die unter 300° nicht schmelzen.

Nach der Analyse zu schliessen ist das erhaltene Reduktionsprodukt nicht ein 1,8-Dibenzoyl-amino-4,5-Perimidin, sondern ein „Monophenyl-Diperimidin“:

4,765 mg Subst. gaben 0,6541 cm³ N bei 18° und 712 mm
20,655 mg Subst. gaben 16,700 mg AgCl

$C_{18}H_{14}N_4Cl$ Ber. N 15,69 Cl 19,43%
Gef. „ 15,09 „ 20,00%



Alkalische Verseifung des 4,5-Dinitro-1,8-Dibenzoyl-amino-naphtalin.

1. Kalt.

6 g reines Dinitroprodukt wurden mit 100 cm³ Alkohol und 10 cm³ konzentrierter Natronlauge übergossen und bis zur vollständigen kirschroten Lösung umgeschüttelt. Nach vierundzwanzigstündigem Stehen wurde mit 20 cm³ Eisessig angesäuert und auf ca. einen Fünftel des ursprünglichen Volumens bei Zimmertemperatur verdunsten gelassen, wobei sich hellrote Krystalle ausschieden. Von diesen filtrierte man ab, und im Filtrat konnte Benzoesäure nachgewiesen werden. Der krystalline Rückstand wurde mit 100 cm³ Chloroform heiss ausgezogen. Aus dem Chloroformauszug krystallisierten 1,1 g eines hellroten Produktes, das bei 224° schmilzt. Aus Eisessig umkrystallisiert schmilzt die Substanz bei 230°. Der von Chloroform ungelöste Rückstand bestand im Wesentlichen aus Ausgangsmaterial. Zur Analyse wurden zwei Präparate aus zwei voneinander unabhängigen Versuchen verwendet.

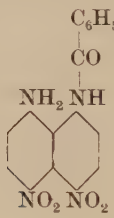
1. Präparat:

4,280 mg Subst. gaben 9,080 mg CO_2
4,280 mg Subst. gaben 1,050 mg H_2O
0,1431 g Subst. gaben 21,48 cm³ N bei 13° und 736 mm
0,1590 g Subst. gaben 23,45 cm³ N bei 11° und 744 mm

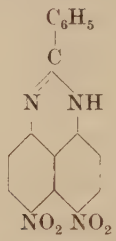
2. Präparat:

3,820 mg Subst. gaben 8,510 mg CO_2
3,820 mg Subst. gaben 1,005 mg H_2O
4,260 mg Subst. gaben 0,6125 cm³ N bei 21° und 710 mm

$C_{17}H_{12}O_5N_4$	Ber. C 57,94	H 3,43	N 15,91%
$C_{17}H_{10}O_4N_4$	„ „ 61,07	„ 3,01	„ 16,77%



Gef.: 1. Präparat	C 57,86	H 2,74	N 17,09 u. 17,12%
2. Präparat	„ 60,78	„ 2,94	„ 15,60%



Die Analyse weist also auf das 4,5-Dinitro-1,8-Phenylperimidin hin.

2. Warm.

6 g Dinitroprodukt wurden in einem Kölbchen mit 100 cm³ und 10 cm³ konzentrierter Natronlauge gelöst, wobei eine kirschrote Lösung entstand, und dann eine Stunde am Rückflusskühler erhitzt. Man liess über Nacht stehen, verdünnte am andern Tage mit 200 cm³ Alkohol, kochte kurz auf und filtrierte siedend heiss. Auf dem Filter blieben unwesentliche Mengen Schmieren zurück.

Das Filtrat wurde wiederum zum Sieden erhitzt und mit verdünnter Salzsäure bis zur eben schwachsauren Reaktion angesäuert. Dabei entstand ein Niederschlag, von dem heiss abfiltriert wurde. Er bestand nicht aus rein organischer Substanz und wog getrocknet 1,5 g. Weitere Untersuchungen hatte man damit nicht ausgeführt.

Das alkoholische Filtrat reagierte nicht mit Aceton, enthielt kein freies Peridiamin (Periaminonaphtol reagiert nicht mit Aceton). Sie wurde stark eingeengt und erkalten gelassen. Es krystallisierte eine hellrote Substanz, die abgesaugt und getrocknet 1,5 g wog. Im Filtrat konnte Benzoesäure nachgewiesen werden, ein Beweis, dass mindestens teilweise Verseifung eingetreten war. Die Substanz

konnte durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Eisessig in schönen, rotbraunen Nädelchen erhalten werden. Einen eigentlichen Schmelzpunkt wies sie nicht auf. Sie begann sich oberhalb 250° unter Dunkelfärbung zu zersetzen und war aber bei 300° noch nicht geschmolzen. Durch Eindampfen der Mutterlauge der 1,5 g konnte ein Rückstand gewonnen werden, der aber im Wesentlichen anorganischer Natur war, wie sich bei seiner Veraschung herausstellte.

1. Präparat:

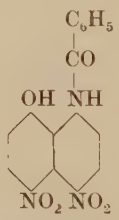
4,740 mg Subst. gaben 10,330 mg CO_2
4,520 mg Subst. gaben 9,750 mg CO_2
4,740 mg Subst. gaben 1,500 mg H_2O
4,520 mg Subst. gaben 1,370 mg H_2O
4,255 mg Subst. gaben 0,4630 cm³ N bei 23° und 715 mm

2. Präparat:

4,170 mg Subst. gaben 8,925 mg CO_2
4,170 mg Subst. gaben 1,205 mg H_2O
3,880 mg Subst. gaben 0,4351 cm³ bei 21° und 710 mm

$C_{17}H_{11}O_6N_3$	Verlangt	C 57,79	H 3,12	N 11,90%
Gef.:	1. Präparat	„ 58,86	„ 3,54	„ 11,81%
		„ 58,83	„ 3,39%	
	2. Präparat	„ 58,39	„ 3,23	„ 12,16%

Atomverhältnis: N:O = 1:2 = 3:6



Die Substanz ist demnach ein 4,5-Dinitro-1,8-Benzoyl-amino-naphtol.

Bromierung von 1,8-Dibenzoyl-amino-naphtalin.

2 g 1,8-Dibenzoyl-amino-naphtalin werden fein pulverisiert in eine Stöpselflasche gebracht und mit 200 cm³ Eisessig übergossen. Dazu gibt man eine Lösung von 2,5 g Brom in wenig Eisessig, verschliesst gut und schüttelt 24 Stunden auf der Maschine. Die abgesaugte Substanz wird mit Wasser gut gewaschen und getrocknet. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig oder Nitrobenzol erhält man farblose Nädelchen vom Smp. 253°.

Bessere Ausbeuten erzielt man mit folgender Methode:

5 g 1,8-Dibenzoyl-amino-naphtalin werden mit 75 cm³ übergossen und mit einer Lösung von 5,5 g Brom in 50 cm³ Chloroform versetzt. Nach 20 Minuten langem Kochen am Rückflusskühler lässt man erkalten, saugt ab und trocknet die Substanz auf dem Wasserbad. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 8,2 g. Es gibt

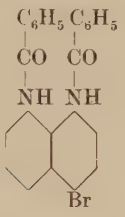
mit Pyridin, Eisessig oder Alkohol intensiv grüne Lösungen, doch wird diese Färbung nach erfolgter Reinigung nicht mehr beobachtet.

Das Rohprodukt kocht man mit 150 cm³ Aceton aus und filtriert heiss. Ungelöst bleibt das farblose Monobrom-Derivat vom Smp. 253°, während aus dem Chloroformfiltrat ein gelbes Nebenprodukt auskrystallisiert, das nicht unterhalb 300° schmilzt.

Monobromderivat.

0,1444 g Subst. gaben 7,90 cm³ N bei 12° und 750 mm
0,1213 g Subst. gaben 0,0513 g AgBr

$C_{24}H_{17}O_2N_2Br$	Ber. N 6,29	Br 17,96%
	Gef. „ 6,38	„ 18,00%



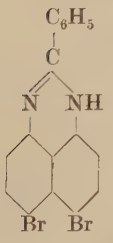
Gelbes Nebenprodukt.

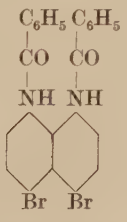
Die aus dem Chloroform-Filtrat krystallisierende Substanz wurde nach dem Trocknen auf dem Wasserbad analysiert.

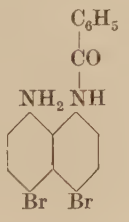
0,1241 g Subst. gaben 7,60 cm³ N bei 11° und 729 mm
4,180 mg Subst. gaben 0,2504 cm³ N bei 17° und 714 mm
0,1285 g Subst. gaben 0,0837 g AgBr
20,206 mg Subst. gaben 18,925 mg AgBr

Die Analyse stimmt auf Eintritt eines zweiten Bromatoms, Abspaltung einer Benzoylgruppe und Pirimidinbildung.

$C_{17}H_{10}N_2Br_2$	Ber. N 6,67	Br 39,71%
	Gef. „ 6,96	„ 27,72%
	„ 6,79	„ **39,86%**
$C_{24}H_{16}O_2N_2Br_2$	erfordert N 5,34	Br 30,53%
$C_{17}H_{12}ON_2Br_2$	„ „ 6,67	„ 38,10%



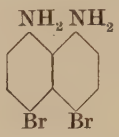




Bromierung des Monobrom-1,8-dibenzoyl-amino-naphtalins.

Der Zweck dieses Versuches war die Darstellung der Dibromverbindung, die durch Verseifen das Dibrom-diamin liefern sollte,

in welchem vielleicht eine stabilere und daher für viele Versuche geeignetere Form des Peridiamins vorläge.



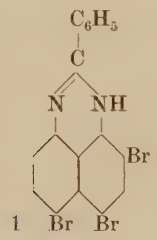
3 g fein pulverisiertes Monobromderivat wurden mit 45 cm³ Acethylentetrachlorid übergossen und eine Lösung von 1,5 g Brom (= 2,75 Atome auf die Molekel) in 15 cm³ Acethylentetrachlorid sowie eine Spur Jod (nicht geprüft, ob nötig) zugegeben. Man erwärmte, bis alles mit rötlicher Farbe in Lösung gegangen war, ohne zu kochen, (andernfalls erfolgt Dunkelfärbung und Zersetzung). Dabei konnte eine starke Bromwasserstoffentwicklung beobachtet werden. Als ein dicker, orangefarbener Krystallbrei entstanden war, liess man erkalten. Die schönen gelben Kryställchen wurden abgesaugt. Im Filtrat konnte nach Eindunsten Benzoesäure nachgewiesen werden.

Die gelben Kryställchen wurden mit warmem Äther und Aceton ausgewaschen und nach dem Trocknen im Vakuum über Ätzkali analysiert. (In heissem Nitrobenzol entstehen Schmieren, und aus Eisessig umzukrystallisieren wurde unterlassen, um eine Verseifung zu vermeiden). Die Substanz schmilzt bei 217°. Die Ausbeute betrug nur 0,75—1 g.

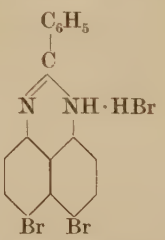
0,1147 g Subst. gaben 0,1341 g AgBr, entspricht 48,75% Br
0,1027 g Subst. gaben 0,1174 g AgBr, entspricht 48,76% Br

Wegen Substanzmangel wurde nicht mehr geprüft, ob ein bromwasserstoffsaures Salz einer Perimidinbase vorliegt, doch weist die Abspaltung von Benzoesäure auf mögliche Perimidinbildung hin, ebenso die gelbe Farbe.

Auf die Analyse stimmen folgende zwei Formeln:



$C_{17}H_9N_2Br_3$ fordert 49,79% Br



$C_{17}H_{11}N_2Br_3$ fordert 49,66% Br

Wahrscheinlich ist die Substanz das Bromhydrat des 4,5-Dibrom-1,8-phenylperimidins der Fornel 2.

Verseifung des Monobrom-1,8-dibenzoyl-amino-naphtalins.

1 g Substanz wurden mit 15 cm³ Eisessig und 15 cm³ konzentrierter Salzsäure am eingeschliffenen Rückflusskühler während zwei Stunden im Ölbad zum Kochen erhitzt. Nach Ausgiessen in ein Becherglas und erkalten wurden die zitronengelben Krystalle abgesaugt. Sie wogen nach dem Trocknen auf dem Wasserbad 0,7 g. Die Substanz färbt sich bei 180° dunkel, schmilzt aber nicht unterhalb 300°. Sie krystallisiert aus Eisessig in schönen gelben Nadeln.

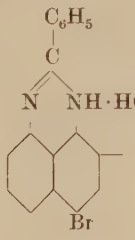
In der ursprünglichen Mutterlauge konnte Benzoesäure gefunden werden.

4,220 mg Subst. gaben 8,335 mg CO_2
4,020 mg Subst. gaben 1,320 mg H_2O
4,880 mg Subst. gaben 0,3411 cm³ N bei 19° und 717 mm
19,200 mg Subst. gaben 17,430 mg AgBr (richtiger „Halogensilber")
0,1056 g Subst. gaben 0,0926 g AgBr (richtiger „Halogensilber")
Gef. C 56,55 H 3,37 O — N 7,71 Br 38,63 35,54% Summe 106,56%[1])

Eine Probe wurde mit wenig Wasser und 3 Tropfen 10-proz. Natronlauge versetzt und gelinde erwärmt, wobei sich die Substanz schön grün färbte. Das Filtrat wurde mit Salpetersäure angesäuert und ergab mit Silbernitratlösung eine Fällung, anscheinend Chlorsilber.

Die Substanz ist das Chlorhydrat des Monobrom-phenyl-perimidins

$C_{17}H_{12}N_2Br_2Cl$	Ber. C 56,82	H 3,34	N 7,80%	Halogensilber 92,20
	Gef. „ 56,55	„ 3,67	„ 7,71%	„ 90,78



Zusammenfassung der Resultate.

Die im Verlauf der vorliegenden Arbeit neu dargestellten Substanzen seien hier noch kurz zusammengestellt:

Aus 2,4-Dinitroxylol.

1. 1-Methyl-3-styryl-4,6-dinitrobenzol.
2. 1,3-Distyryl-4,6-dinitrobenzol.
3. Tetrabromid des 1,3-Distyryl-4,6-dinitrobenzol.
4. Dichlorid des 1,3-Distyryl-4,6-dinitrobenzol.

[1]) Der Überschuss rührt daher, dass das Halogen gar nicht nur als Brom allein, sondern als Brom und Chlor vorliegt.

5. Tetrachlorid des 1,3-Distyryl-4,6-dinitrobenzol.
6. 1-Styryl-3-monobromstyryl-4,6-dinitrobenzol.
7. 1-Styryl-3-monochlorstyryl-4,6-dinitrobenzol.
8. 1,3-Di(chlorstyryl)-4,6-dinitrobenzol.
9. 2-Phenyl-5-Chlorstyryl-6-nitroisatogen.
10. 2-Phenyl-5-chlorstyryl-6-nitroisatogen.
11. 2-Phenyl-5-styryl-6-nitroisatogen.
12. 2-Phenyl-5-(iso)chlorstyryl-6-nitroisatogen.

Aus Perinaphthylendiamin.

1. 4-Amino-perimidin, Dichlorhydrat.
2. 1,8-Dibenzoyl-amino-4,5-dinitro-naphtalin.
3. 1,8-Phenyl-diperimidin, Dichlorhydrat.
4. 4,5-Dinitro-phenyl-perimidin.
5. 4,5-Dinitro-1,8-benzoyl-amino-naphtol.
6. 4-Monobrom-1,8-dibenzoyl-amino-naphtalin.
7. 4-Monobrom-phenyl-perimidin, Chlorhydrat.
8. 4,5-Dibrom-phenyl-perimidin, Bromhydrat.

Curriculum vitae.

Ich, *René Thouvay*, wurde am 10. September 1905 in Basel geboren, besuchte die hiesige Primarschule, durchlief dann das humanistische Gymnasium, an dem ich im Frühjahr 1924 das Reifezeugnis erhielt.

Anschliessend begann ich das Studium der Chemie an der Universität Basel. Unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter arbeitete ich im anorganischen Laboratorium vom Sommer 1924 bis zum Frühling 1927, trat nach dem ersten Vorexamen in das Laboratorium für anorganische Chemie unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe über. Nach bestandenem zweiten Vorexamen begann ich im Sommer 1928 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. P. Ruggli die vorliegende Arbeit, die an Ostern 1931 ihren Abschluss fand.

Während meiner Studienzeit besuchte ich Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

A. L. Bernoulli, Fr. Bürki, Buxtorf, Faust, Fr. Fichter, A. Hagenbach, O. Spiess, Spiro, Wehrli, H. Veillon und Zehnder. Allen diesen Herren sei auch an dieser Stelle mein bleibender Dank ausgesprochen. Insbesondere aber ist es meine freudige Pflicht, Herrn Prof. Dr. P. Ruggli für all sein Wohlwollen, sowie für seine Ratschläge und Anregungen, die er mir als Lehrer während meiner Arbeit zuteil werden liess, meinen aufrichtigen Dank entgegen zu bringen.